

Mervi-Maaret Seppälä

YMPÄRISTÖVAIKUTUSTEN VÄHENTÄMINEN –  
RASKASMETALLIEN KULKEUTUMISEN ESTÄMINEN VESIS-  
TÖÖN TEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ

Hyvinvointiteknologian YAMK koulutusohjelma  
2016



Satakunnan ammattikorkeakoulu  
Satakunta University of Applied Sciences

# YMPÄRISTÖVAIKUTUSTEN VÄHENTÄMINEN – RASKASMETALLIEN KULKEUTUMISEN ESTÄMINEN VESISTÖÖN TEOLLISUUDEN JÄTEVE-SISTÄ

Seppälä, Mervi-Maaret

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Hyvinvointiteknologian koulutusohjelma, ylempi AMK

Marraskuu 2016

Ohjaaja: Sandelin, Sirpa

Sivumäärä: 91

Liitteitä: 2

Asiasanat: raskasmetallit, ympäristönsuojelu, jätevedenkäsittely, saostus

---

Työn tarkoituksena oli etsiä ja testata menetelmää, jolla raskasmetallit saataisiin tehokkaammin poistettua Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn jätevesistä. Työn tavoitteiksi asetettiin luontoon kulkeutuvien raskasmetallipäästöjen vähentäminen ja yrityksen vesienkäsittelyn toiminnan kehitys.

Työssä perehdyttiin raskasmetallien ympäristövaikutuksiin ja poistomenetelmiin sekä raskasmetallipäästöjen määrää rajoittaviin ympäristöstrategioihin. Työn kokeellisessa osassa tutkittiin uuden kemikaalin lisäämisen vaikutuksia Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan jätevesienkäsittelyssä käsitellyn jäteveden raskasmetallipitoisuuksiin. Tutkimus toteutettiin laboratoriomittakaavassa. Kokeellisessa osassa tehtiin 10 saostuskoetta käyttäen erilaisia metallipitoisuuksia, pH-arvoja ja lämpötiloja. Kokeiden näytteet analysoitiin optisella emissiospektrometri (ICP-OES) -laitteella ennen ja jälkeen apuaineena käytetyn kemikaalin lisäystä. Saostuskokeiden tuloksia tarkasteltiin metallien prosentuaalisena poistumisena liuoksesta.

Saostuskokeet osoittivat, että TMT15®-kemikaalin vaikutus saostumiseen on riippuvainen saostettavista metalleista, niiden pitoisuudesta sekä näytteen lämpötilasta ja pH:sta. Yrityksen vesienkäsittelyn normaaleissa olosuhteissa apuaineen käyttö poisti parhaimmillaan 70,8 % kuparista ja 96,9 - 100 % nikkelistä. Koboltin poistumisprosentti taas oli parhaimmillaankin vain 6 %. Saostuskokeissa yllätyksenä tuli liuoksen värjäytyminen. Tummin väri oli näytteissä, joissa oli paljon saostumatonta kobolttia jäljellä, mutta myös muut metallit värjäisivät näytteet.

Saostuskokeiden perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että saostuminen onnistuu parhaiten eikä värjää liuosta, kun liuoksen metallipitoisuudet ovat pienet. TMT15®-kemikaali olisi käytettävissä jätevedelle, joka on ensin käsitelty yrityksen vesienkäsittelyssä. Käsitellyssä vedessä metallipitoisuudet olisivat niin alhaiset, että TMT15®-kemikaalin lisäys apuaineeksi tehostaisi metallien poistumista jätevedestä eikä aiheuttaisi jäteveden ei-toivottua värjäytymistä tummaksi. TMT15®-kemikaalin ei kuitenkaan katsota olevan yritykselle tarpeellinen, koska sen avulla ei saatu merkittävästi saostettua kobolttia. Näin ollen työlle asetettuja tavoitteita, luontoon kulkeutuvien raskasmetallipäästöjen vähentämisestä ja yrityksen vesienkäsittelyn toiminnan kehityksessä, ei saavutettu. Tulos on kuitenkin merkittävä yritykselle, sillä yrityksen on jatkossa tutkittava muita mahdollisia kemikaaleja jätevedenkäsittelyn tehostamiseksi.

# REDUCING ENVIRONMENTAL IMPACTS – REMOVAL OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS

Seppälä, Mervi-Maaret

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Welfare Technology, Master's degree

November 2016

Supervisor: Sandelin, Sirpa

Number of pages: 91

Appendices: 2

Key words: heavy metals, environmental protection, wastewater treatment, precipitation

---

The purpose of this thesis was to find and test a method by which heavy metals could be more effectively removed from wastewater in the Chemical Plant of Norilsk Nickel Harjavalta Oy. The targets of this thesis were to reduce heavy metal emissions from wastewater discharged to the nature, and to develop company's wastewater treatment operations.

This thesis deals with heavy metals environmental impact and removal methods, as well as the environmental strategies that limits amount of heavy metal emissions. In the experimental part the effects of a new chemical were tested in the laboratory scale. Heavy metal concentrations were measured using different testing conditions. Wastewater used in these test was from the Norilsk Nickel Harjavalta Oy's Chemical Plant's wastewater treatment process. Ten precipitation tests were made in the experimental part, using a variety of metal concentrations, pH values and temperatures. Test samples were analyzed by optical emission spectrometry (ICP-OES) device before and after the addition of the chemical coagulant. The results were measured as a percentage of precipitation of the metals in the solutions.

Precipitation tests revealed that TMT15® chemical's effect depended on the precipitable metals, their concentrations, temperature and pH of the samples. Under normal wastewater treatment circumstances, chemical coagulant removed maximum 70,8 % of copper and 96,9 - 100 % of nickel. The highest cobalt removal percent was only 6 %. A surprising outcome in the precipitation tests was the colour change of the solution. Darkest color samples were the ones where cobalt was not precipitated. Other metals discoloured samples, too.

Precipitation tests showed that precipitation results are best and had no discoloring effect to the solution when metals concentrations were low. TMT15® chemical would be beneficial to the wastewater which is treated first at the company's wastewater treatment. Treated wastewater's metal concentrations are so low that increasing the TMT15® chemical as a coagulant would enhance the removal of metals from the wastewater and it would not get discolored. However, TMT15® chemical shall not be deemed to be essential for the company because it would not precipitate cobalt properly. Therefore, the targets of this thesis, reducing heavy metal emissions discharged to the nature and developing company's wastewater treatment operations, were not achieved. However, the result is significant, and the company has to look for other coagulant for heavy metal removal.

# SISÄLLYS

1 JOHDANTO .....	5
2 TUTKIMUKSEN TARKOITUS JA TAVOITTEET .....	7
3 YMPÄRISTÖTERVEYS.....	8
3.1 Ympäristöstrategiat .....	8
3.1.1 Kansainväliset ympäristöstrategiat .....	8
3.1.2 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n ympäristöstrategiat.....	10
3.2 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n yritys- ja ympäristövastuu.....	12
3.3 Teollisuuden raskasmetallipäästöt .....	15
3.3.1 Raskasmetallien vaikutukset ympäristöön .....	16
3.3.2 Teollisuuden vaikutukset Kokemäenjokeen .....	18
3.3.3 Harjavallan suurteollisuuspuiston vaikutukset Kokemäenjokeen.....	20
3.3.4 Raskasmetallien poistomenetelmät .....	24
4 TYÖN KOKEELLISEN OSAN APUAINE.....	30
4.1 Apuaineen esittely .....	30
4.2 Apuaineen käyttökokemuksia .....	31
4.3 Apuaineen oletetut vaikutukset prosessiin .....	35
5 TOIMINTAYMPÄRISTÖN KUVAUS .....	36
5.1 Norilsk Nickel Harjavalta Oy.....	36
5.1.1 Tuotanto-osastot.....	38
5.1.2 Kemikaalitehtaan vesienkäsittely-prosessi .....	43
6 TUTKIMUSMENETELMÄT.....	48
6.1 Tutkimusstrategia .....	48
6.2 Tutkimuksen kokeellinen osuus .....	49
6.3 Aineistonhankintamenetelmät.....	53
6.4 Aineistolähtöinen analysointi.....	55
6.5 Metodologian arviointikriteerit .....	56
7 APUAINEEN VAIKUTUS RASKASMETALLIEN SAOSTUMISEEN .....	59
7.1 Apuaineen pitoisuuden määrittäminen .....	59
7.2 Saostuskokeet.....	61
7.2.1 Saostuskoe 1 - alkutesti.....	61
7.2.2 Saostuskoe 2 – pH:n vaikutus kuparin poistumiseen.....	65
7.2.3 Saostuskoe 3 – pH:n vaikutus koboltin poistumiseen.....	67
7.2.4 Saostuskoe 4 – pH:n vaikutus metallien poistumiseen .....	69
7.2.5 Saostuskoe 5 – apuaineen lisäyksen vaikutus metallipitoisuuksiin .....	71
7.2.6 Saostuskoe 6 - flokkulanttitesti .....	74

7.2.7 Saostuskoe 7 – apuaineen lisäyksen vaikutus matalassa pH:ssa.....	75
7.2.8 Saostuskoe 8 – alkuperäisen pitoisuuden vaikutus .....	77
7.2.9 Saostuskoe 9 – pH:n vaikutus metallien poistumiseen .....	79
7.2.10 Saostuskoe 10 - pH:n vaikutus metallien poistumiseen.....	80
8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	82
LÄHTEET.....	84
LIITTEET	

## 1 JOHDANTO

Vastuullisuus on yhä tärkeämpi osa menestyvän yrityksen liiketoimintaosaamista. Yrityksen on toimittava ekologisesti, sosiaalisesti ja taloudellisesti kestävällä tavalla, jotta yritys olisi menestyvä ja elinvoimainen tulevaisuudessakin. Vastuullinen yritys parantaa jatkuvasti resurssitehokkuuttaan ja minimoi toimintansa kielteiset ympäristövaikutukset. Yritys myös noudattaa lainsäädäntöä, tuntee oman toimintansa ympäristövaikutukset, tunnistaa muutostarpeet ja kehittää jatkuvasti toimintaansa. Ekologinen ja taloudellinen tehokkuus ovatkin toisiaan tukevia tavoitteita. Sillä, kun toimintaa kehitetään tehokkaammaksi, säästyy samanaikaisesti sekä rahaa että ympäristöä. (Mäkelä, 2016).

Monet kansainväliset ja kansalliset säädökset, lait ja asetukset ohjaavat yritysten toimintaa ja niiden ympäristövaikutuksia. Näiden määräysten noudattaminen onkin ehdonä yrityksen toiminnalle. Yrityksien ympäristövaikutuksiin on kiinnitetty huomiota jo pitkään ja viime vuosikymmeninä teollisuuden päästöt ympäristöön ovatkin pienentyneet huomattavasti.

Harjavallan suurteollisuuspuistossa on tehty pitkäjänteisesti töitä päästöjen vähentämiseksi jo usean vuosikymmenen ajan. Alueen suuryrityksissä harjoitetaan metallijalostusta, josta syntyy myös huomattava määrä raskasmetallipäästöjä. Raskasmetallipäästöt ovat suurina pitoisuuksina haitallisia ympäristölle. Raskasmetallien poistumista tehtaiden tuotantoprosesseista jätevesien ja ilmapäästöjen mukana pyritään estämään mahdollisimman tehokkaasti. Taloudellisestikin on kannattavaa saada jätöpäästöistä raskasmetallit talteen ja käyttää ne uudelleen raaka-aineena prosessin alkupäässä.

Tässä tutkimuksessa raskasmetallien kulkeutumisen estämistä vesistöön teollisuuden jätevesistä käsitellään edellä mainittujen aiheiden kannalta. Työn kokeellisessa osuudessa toteutetaan laboratoriomittakaavassa saostuskokeita, joissa Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn jäteveteen lisätään uutta apuainetta raskasmetallien poiston parantamiseksi. Tutkimuksen tavoitteena on vähentää luontoon kulkeutuvia raskasmetallipäästöjä ja kehittää yrityksen vesienkäsittelyn toimintaa, jotta säästettäisiin ympäristöä ja parannettaisiin vesienkäsittelyprosessin toimintaa. Näin tuettaisiin yrityksen ympäristövastuullisuutta ja eettisyyttä vähentämällä yrityksen jätepäästöjä.

## 2 TUTKIMUKSEN TARKOITUS JA TAVOITTEET

Tutkimuksen aiheena oli etsiä ja testata menetelmää, jolla raskasmetallit, yrityksen kannalta tärkeimpinä nikkeli, koboltti, kupari, sinkki, lyijy ja rauta, saataisiin tehokkaammin poistettua Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn jätevesistä. Työn kokeellisessa osassa tutkittiin uuden kemikaalin lisäämisen vaikutuksia Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan jätevesienkäsittelyssä käsitellyn jäteveden raskasmetallipitoisuuksiin. Tutkimus toteutettiin laboratoriomittakaavassa.

Yrityksellä on selkeä tarve parantaa raskasmetallien poistoa jätevesienkäsittelyssään, sillä ympäristöluvassa on määrätty lupa-rajat raskasmetallien päästömäärille ja ympäristöasiat ovat yrityksessä tärkeysjärjestyksen huipulla. Yrityksen kehitysohjelmaan kuuluu vesistökuormituksen jatkuva vähentäminen. Lisäksi syksyllä 2016 tapahtuvan yrityksen raaka-ainepohjan muutoksen avulla on yrityksen tavoitteena lisätä huomattavasti tuotantoaan. Lisääntyvä tuotanto tarkoittaa samalla lisääntyvää jätevesimäärää, luparajojen pysyessä ennallaan. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

Työn tarkoituksena oli etsiä ja testata menetelmää, joka soveltuu tavoitteena olevien raskasmetallipäästöjen vähentämiseen ja yrityksen lupaehtojen täyttämiseen.

Työssä tutkittavalle menetelmälle asetettiin seuraavat tavoitteet:

- Vähentää luontoon kulkeutuvia raskasmetallipäästöjä
- Tehostaa vesienkäsittelyprosessia vastaamaan yrityksen lupaehtoihin nyt ja tulevaisuudessa

Tutkimusongelmaksi oli rajattu Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn jätevesipäästöt ja tutkimuksen kokeellisessa osassa keskityttiin eräiden raskasmetallien pitoisuuksien muutokseen, käsiteltäessä jätevettä tutkittavaa kemikaalia apuaineena käyttäen.



## 3 YMPÄRISTÖTERVEYS

### 3.1 Ympäristöstrategiat

#### 3.1.1 Kansainväliset ympäristöstrategiat

Ympäristöhyvinvointia tuetaan kansainvälisillä strategioilla. Euroopan komission julkaisemassa Valokeilassa Euroopan politiikka: Ympäristö-julkaisussa (Euroopan komissio. Viestinnän pääosasto, 2014) kerrotaan EU:n ympäristöpolitiikan päämääränä olevan parantaa ympäristön tilaa, suojella ihmisten terveyttä, hyödyntää luonnonvaroja viisaasti ja harkiten sekä edistää kansainvälisiä toimia, joilla tartutaan ympäristöongelmiin maailmalaaajuisesti ja paikallisesti. Koko EU:n kattavalla koordinoitulla ympäristöstrategialla kerrotaan voivan varmistaa EU:n toimintapolitiikkojen välinen synergia ja johdonmukaisuus. Ympäristölainsäädännön kerrotaan vaikuttavan moniin elinkeinoelämän aloihin, joten alan politiikan pitää myös luoda yrityksille tasapuoliset toimintaolosuhteet ja poistaa sisämarkkinoita heikentäviä esteitä.

Vuonna 2000 astui voimaan EY:n ja Itämeren alueen osapuolien välinen vuoden 1992 Itämeren alueen merellisen ympäristön suojelua koskeva yleissopimus (Vuoden 1992 Itämeren alueen merellisen ympäristön suojelua koskeva yleissopimus, 2000). Tätä yleissopimusta sovelletaan Itämeren alueen merelliseen ympäristöön kuuluvan veden ja merenpohjan suojeluun, jolloin mukaan luetaan myös niiden elolliset luonnonvarat ja muut meren elämän muodot. Pilaantumisen ehkäisemiseksi ja lopettamiseksi sopimuspuolet soveltavat ympäristön kannalta parasta käytäntöä kaikille päästölähteille sekä parasta käyttökelpoista tekniikkaa pistekuormituslähteille laatimalla suojelustrategiat ilmaan ja veteen kohdistuvan kuormituksen minimoimiseksi tai lopettamiseksi. Yleissopimuksessa pilaantumisella tarkoitetaan suoraan tai välillisesti ihmisen toimesta tapahtuvaa sellaisten aineiden tai energian johtamista mereen, jokisuut mukaan luettuina, jotka saattavat vaarantaa ihmisten terveyttä, vahingoittaa elollisia luonnonvaroja ja merellisiä ekosysteemejä, estää oikeutettua meren käyttöä, mukaan luettuna kalastus, huonontaa meriveden käyttöominaisuuksia sekä virkistysarvoja.

Jokainen sopimuspuoli sitoutui sovittuihin erinäisiin toimenpiteisiin. Yksi toimenpiteistä on lupajärjestelmä, joka sisältää rajoitus- tai kieltomahdollisuuden. Lupajärjestelmässä säädetään esimerkiksi, että vaarallisten aineiden ja tuotteiden käytön sekä ongelmajätteiden tuottamista tulisi välttää ja että teollisuuslaitosten vedenkäytössä on pyrittävä suljettuihin vesijärjestelmiin tai pyrittävä saamaan kierrätettävän veden osuus suureksi jätevesien syntymisen estämiseksi aina, kun tämä on mahdollista. Lisäksi haitallisia aineita sisältäville päästöille veteen ja ilmaan on määrättävä raja-arvot erityisluvuissa.

Vuonna 2010 annetussa direktiivissä 2010/75/EU teollisuuden päästöistä (Euroopan parlamentti ja Euroopan unionin neuvosto, 2010) Euroopan Unioni on laatinut teollisuuden päästöjen hillitsemiseksi yhtenäistettyyn ehkäisemiseen perustuvat yleiset puitteet. Tämä tarkoittaa sitä, että luvissa on otettava huomioon laitoksen ympäristöominaisuudet, jotta voidaan ehkäistä saasteiden siirtyminen yhdestä ympäristön osasta, kuten ilmasta, vedestä ja maaperästä, toiseen. Etusijalla on pilaantumisen estäminen lähteellä sekä luonnonvarojen harkittu käyttö ja hoito.

- Direktiivi kattaa seuraavat teollisuudenalat: energia-alan teollisuus, metallien tuotanto ja jalostus, mineraaliteollisuus, kemian teollisuus, jätehuolto ja muut sektorit, kuten sellun- ja paperintuotanto, teurastamatoiminta sekä sikojen tai siipikarjan teho- ja kasvatuslaitokset.
- Kaikkien direktiivin soveltamisalaan kuuluvien laitosten on ehkäistävä ja vähennettävä saastumista käyttämällä parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT - Best Available Technology), tehostamalla energiankäyttöä, ehkäisemällä ja käsittelemällä jätteitä sekä ryhtymällä tarvittaviin toimenpiteisiin onnettomuuksien ehkäisemiseksi ja niiden seurausten rajoittamiseksi.
- Laitosten toiminta on luvanvaraista, ja niiden on täytettävä luvassa määritellyt ehdot.
- Komission hyväksymät BAT-päätelmät otetaan lähtökohdaksi lupaehtoja määritettäessä. Päästöjen raja-arvot on asetettava niin, että varmistetaan, etteivät päästöt ylitä parhaaseen käytettävissä olevaan tekniikkaan liittyviä päästötasojen. Ne voivat kuitenkin ylittää kyseiset päästötasot, jos voidaan osoittaa, että tämä johtaisi suhteettoman suuriin kustannuksiin ympäristöhyötyihin verrattuna.
- Toimivaltaisten viranomaisten on tarkastettava laitokset säännöllisesti.
- Yleisölle on annettava mahdollisuus osallistua lupajärjestelyyn varhaisessa vaiheessa.

### 3.1.2 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n ympäristöstrategiat

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n vuonna 2014 tarkastetussa ympäristöluvassa (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014) on määrätty lupa-rajat nikkelin ja ammoniakin päästöille ilmaan sekä nikkelin, koboltin, sulfaatin ja ammoniumtypen päästöille veteen. Ilmapäästön luparaja summapäästönä nikkelille ja koboltille on 3,5 tonnia vuodessa. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:llä ei ole omia vesipäästörajoja, vaan yrityksen kemikaalitehdas-osastolla on oma erillinen ympäristölupa, jossa vesipäästörajat on säädetty. Kemikaalitehdas on rakennettu vuonna 2002, jonka yhteydessä kemikaalitehtaan vesienkäsittely otettiin käyttöön. Tähän vesienkäsittelyyn johdetaan kemikaalitehtaan jätevedet, osa pelkistämöuutto-osaston jätevesistä sekä läntisen tehdasalueen sadevedet. Nikkelillä ja koboltilla on yhteiset lupa-rajat ja päästörajat lasketaan summapäästöinä. Vesipäästöjen lupa-rajat summapäästönä nikkelille ja koboltille on 1,5 kg vuorokaudessa kuukausikeskiarvona laskettuna. Sulfaatin päästöraja on 3000 t kuukaudessa ja ammoniumtypen 80 t vuodessa. Itäisen tehdasalueen sadevedet johdetaan Boliden Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyyn, jonka ympäristöluvan nikkelpäästöraja 5 kg vuorokaudessa kuukausikeskiarvona sitoo myös tätä osaa Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n vesipäästöistä.

Yrityksen toimintakäsikirjassa (Tomukorpi, 2015) kerrotaan, että kestävä kehityksen mukainen liiketoiminta on itsestäänselvyys organisaatiossa. Yrityksen todetaan toimivan alalla, jossa ympäristön huomioonottaminen on erityisen tärkeää. Yrityksen vastuullisen toiminnan kerrotaan tarkoittavan organisaatiolle kokonaisvaltaisesti tapaa tehdä, olla ja elää. Yrityksen mukaan yritysvastuuseen kuuluvat muun muassa energiatehokkuusasiat, ympäristön mahdollisimman vähäinen kuormittaminen ja työturvallisuuden jatkuva kehittäminen. Yrityksen toimintajärjestelmä täyttää

- SFS-EN ISO 9001 -standardin (laatujärjestelmä)
- SFS-EN ISO 14001 -standardin (ympäristöjärjestelmä)
- OHSAS 18001 -standardin (työ, terveys- ja turvallisuusjärjestelmä)

vaatimukset. (Tomukorpi, 2015).

Yrityksessä mietitään ja tutkitaan säännöllisesti energiatehokkuuden ja jätteiden hyötykäytön lisäämistä. Yrityksen kehitysohjelmaan kuuluu ympäristökuormituksen seuranta, ilma- ja vesikuormituksen jatkuva vähentäminen, häiriötilanteiden minimoiminen sekä jätteiden hyötykäytön lisääminen. (Tomukorpi, 2015). Yritys raportoi vuosineljännettäin kirjallisesti päästömittaustulokset sekä olennaiset ympäristöasioihin liittyvät tapahtumat VARELY:lle (Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne-, ja ympäristökeskus) sekä Harjavallan kaupungille. Viimeisin vuosineljänneksen tiedot sisältyvät vuosittaiseen yrityksen ympäristö-raporttiin. Mahdolliset luparajojen ylitykset tai poikkeuksellisen suuret päästöt raportoidaan välittömästi VARELY:lle. Lisäksi yritys raportoi sähköisesti ympäristösuojelun vuositiedot viranomaisten Vahti TYVI (Tietovirrat yritysten ja viranomaisten välillä) -järjestelmään. Samassa yhteydessä suoritetaan myös E-PRTR-rapostointi (European Pollutant Release and Transfer Register). (Hämäläinen, 2015).

### 3.2 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n yritys- ja ympäristövastuu

Yrityksen sidosryhmälehdessä artikkelissa ”Isot saappaat, pieni ekologinen jälki” (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, ss. s.10-12) kirjoitetaan ympäristön, terveyden ja turvallisuuden huomioimisen ohjaavan yrityksen jokapäiväistä toimintaa. Yrityksen prioriteetteja ovat yritys- ja ympäristövastuu sekä kestävä kehitys.

Artikkelissa (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, ss. s.10-12) kuvataan kemikaali- ja ympäristölupien määrittelevän tarkasti yrityksen liiketoimintaa seuraavasti;

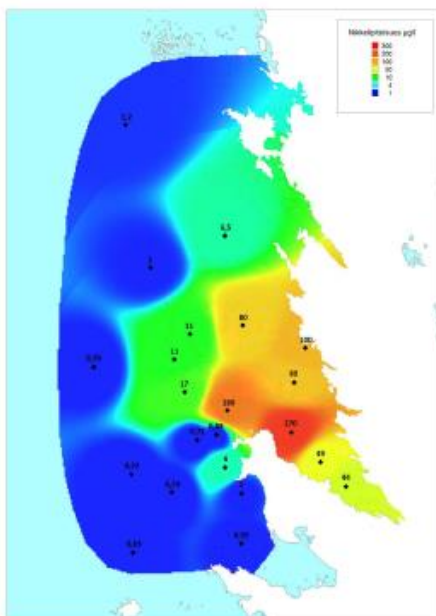
- ”Etelä-Suomen aluehallintovirasto myöntää ympäristöluvat, joissa rajataan muun muassa mitä kemikaaleja tuotantoprosesseissa saa käyttää ja kuinka paljon ja millaisia päästöjä niistä saa aiheutua.
- Ympäristölupaan sisältyvät päästöluvat ilmaan ja veteen ovat sitovia. Lupa velvoittaa seuraamaan päästörajojen toteutumista ja raportoimaan mittaustuloksista viranomaisille.
- Turvallisuus- ja kemikaalivirasto Tukes määrittelee prosessiin liittyvät turvallisuusvaatimukset.
- Raportoinnin lisäksi tehdään jatkuvasti tarkastuksia niin ympäristöviranomaisten kuin Tukesinkin taholta”.

Artikkelissa (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, ss. s.10-12) todetaan tehtaan toiminnan ympäristövaikutuksia veteen, ilmaan ja kasvillisuuteen arvioitavan säännöllisesti. Yritys on aktiivisesti mukana ympäristön tilaa seuraavissa mittaushankkeissa ja rahoittavan eri toteuttamistahojen ympäristötutkimustyötä alueella. Yritys on edesauttanut jo vuosikymmenten ajan Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistyksen toteuttamaa tutkimusta, jossa tarkkaillaan Kokemäenjoen tilaa, sen veden laatua ja kalojen kuntoa.

Omien ja muiden tahojen tekemien mittausten ja ympäristötutkimusten perusteella yritys analysoi tuloksia vuosittain ja laatii toimintasuunnitelman. Toimintasuunnitelma sisältää investointeja, konkreettisia toimenpiteitä, erilaisia hankkeita ja kehitysprojekteja, joilla viedään ympäristötoimia eteenpäin ja vähennetään entisestään ympäristön kuormitusta. Pitkäaikaiset toimintaedellytykset taataan asettamalla yrityksen omat tavoitteet viranomaisten määrittelemiä lupaehtoja tiukemmiksi. Yhtiön periaatteena on, että tehtaan toiminta on mahdollisimman huomaamaton myös lähialueiden asukkaille. Tuotannosta aiheutuva melu, pöly ja haju eliminoidaan mahdollisimman tehokkaasti. Häiriötilanteiden ennaltaehkäisy ja riskien minimointi ovat ympäristövaikutusten kannalta erittäin tärkeitä, sillä tehtaan toimiessa normaalisti päästöt pysyvät selvästi alle luparajojen. Häiriöpäästöjen syntyminen

pyritään tehokkaasti estämään kouluttamalla henkilöstöä säännöllisesti, kertaamalla häiriötilanteiden toimintaohjeistusta ja asentamalla prosesseihin useampia turvajärjestelmiä. (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, ss. s.10-12).

Suurteollisuuspuiston historia suurin häiriöpäästö tapahtui heinäkuussa 2014. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n lämmönvaihtimen rikkoutumisen vuoksi Kokemäenjokeen pääsi levylämmönvaihtimien jäähdytysveden mukana huomattava määrä yrityksen prosesseissaan raaka-aineena käyttämää nikkelisulfaattiliuosta. Päästö sisälsi 66000 kg nikkeliä, 94000 kg sulfaattia, 1300 kg koboltia sekä pienempiä määriä muita haitta-aineita, joiden päästöt olivat luparajojen mukaisia. Merkittävämpänä päästönä jokeen päässyt raskasmetalli nikkeli oli eliöille hyvin haitallisessa muodossa ja päästön jälkeen veden nikkelipitoisuudet nousivat aina Merikarvian rannikolle asti (Kuva 1).



Kuva 1 Nikkelipitoisuus ( $\mu\text{g/l}$ ) Porin edustan merialueen havaintopaikoilla 15.-17.7.2014. (© Maanmittauslaitos, lupa nro 51/MML/16).

Nikkelipitoisuus kohosi pohjasedimenteissä, vesikasveissa ja simpukoissa, mutta veden nikkelipitoisuus palautui kuitenkin normaalitasolle muutamassa viikossa. Näkyviä kala-kuolemia päästö ei aiheuttanut välittömästi, mutta huonokuntoisia ja kuolleita suutareita havaittiin kuukauden kuluttua. Simpukka- ja pohjaeläintutkimukset sekä sedimentin, ulpukoiden, simpukoiden ja kalojen metallipitoisuuksien tarkemmat seurannat jatkuvat vielä ainakin vuonna 2016. Merkittävämmät vahingot kohdistuivat simpukoihin. (KVVY ry, 2016).

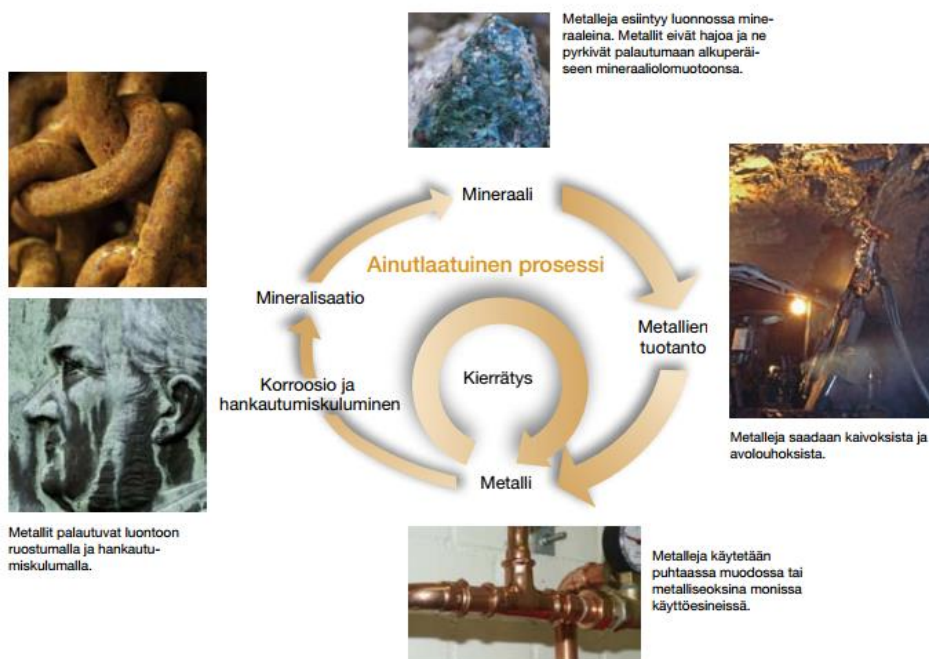
Laajojen linjasukellusten perusteella päästön seurauksena kuoli vuollejokisimpukoista 15-17 %, vuokkojokisimpukoista 36 %, sysijokisimpukoista 8,5-10 % ja pikkujärvisimpukoista 62- 64 %. Vuollejokisimpukka on erittäin uhanalainen laji, joka on rauhoitussäännösten ja lajisuojelun kohteena kaikissa vesistöissä. Varsinais-Suomen ELY-keskuksen kuulemiskirjeen vastaukseksi yritys tuotti kannanoton luontovahinkojen ja vesistövahinkojen merkittävyyden arvioinnista ja ehdotuksen aiheutettujen vahinkojen korjaamiseksi (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2016). Kannanotossa yritys ei suosittele populaatiotiheyden tasoittamiseksi siirtoistutuksia, sillä kohdealueella säilyi 83- 85 % alkuperäisestä populaatiosta ja Kokemäenjoen veden ja pohjan laatu on parempi ylävirrassa. Kannanoton mukaan aikasarjat osoittavat, että Kokemäenjoessa on ollut pitkiäkin jaksoja, jolloin simpukoita ei ole syntynyt, mutta kun elinot ovat parantuneet, ovat myös simpukat palanneet. Ilman toimenpiteitä palautumisajaksi arvioidaan 10 vuotta. Yritys ehdottaa luontaisen palautumisen lisäksi kuitenkin suoritettavaksi palautumisen tarkkaa seuranta. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2016).

Kannanotossa yritys painottaa, että joessa näkyy vuosikymmenten aikainen kuormitus, jonka vaikutukset on eroteltava onnettomuuden vaikutuksista. Kannanoton mukaan päästön aiheuttaman lyhytaikaisen vedenlaadun muutoksen ei voida yrityksen mukaan katsoa heikentäneen joen kemiallista tilaa. Varsinais-Suomen ELY-keskuksen puolesta on käynnissä ympäristövahinkojen ehkäisemistä ja korjaamista koskevan niin sanotun EY:n ympäristödirektiivin (2004/35/EY) mukainen prosessi vesistövahinkoarvioista sekä luontovahinkoarviosta. Onnettomuudesta on lisäksi käynnissä poliisitutkinta, jonka vuoksi laaja ympäristövaikutusten seurantaohjelma oli tarpeellinen. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2016).

Kokemäenjoen ja Porin edustan merialueen yhteistarkkailun puitteissa nikkeli-päästön vaikutusalueita tarkkaillaan säännöllisesti. Tarkkailu on aloitettu jo vuonna 1975. Tarkkailulla seurataan merialueelle johdettavan kuormituksen määrää ja sen vaikutuksia vesistön tilaan Kokemäenjokeen ja Porin edustalla. Osa päästön metalleista on jäänyt joen sedimentteihin, joten jatkossakin tulee ruoppauksia suunniteltaessa ruoppausmassat tutkia haitallisista aineista ja tarvittaessa käyttää suojaverkkoja ja kapselointia. Näin on tehty aikaisemminkin, koska sedimenteistä löytyy aiempien vuosikymmenien aikana jokeen päässeitä haitallisia aineita. (KVVY ry, 2016).

### 3.3 Teollisuuden raskasmetallipäästöt

Teollisuudessa muodostuu jätevesiä, joiden koostumus ja määrä ovat riippuvaisia yrityksen toimialasta ja toimintaperiaatteista. Metallipitoiset mineraalit (malmit) louhitaan kaivoksista ja avolouhoksista ja malmit jalostetaan metalleiksi, joita käytetään erilaisissa tuotteissa ja sovelluksissa (Kuva 2). Tuotteiden valmistuksessa syntyy jätevesiä, jätteitä ja ilmapäästöjä, joiden mukana myös metalleja kulkeutuu luontoon.



7

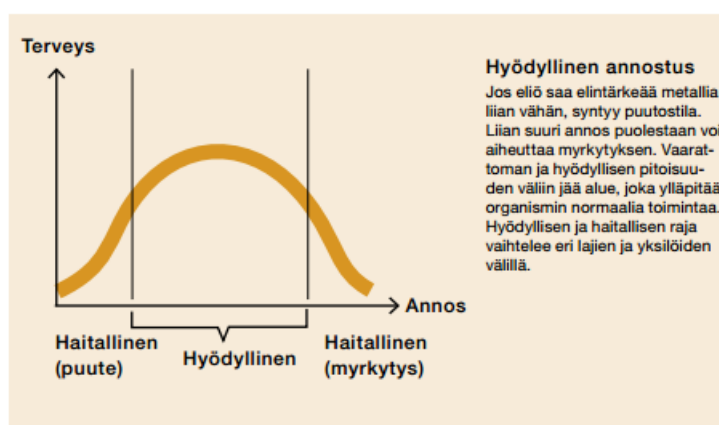
Kuva 2 Metallien luonnollinen kiertokulku (Kaivosteollisuus ry, 2006).

Norilsk Nickel Harjavalta Oy jalostaa nikkelimetalleja ja –kemikaaleja sekä koboltti-kemikaaleja. Yrityksen ympäristöluvassa on luparajat nikkeli-, koboltti-, ammoniumtyppi- ja sulfaattivesipäästöille. Lisäksi yrityksen jätevesissä lasketaan jokeen pieninä pitoisuuksina muita metalleja, kuten kuparia, sinkkiä ja lyijyä.



### 3.3.1 Raskasmetallien vaikutukset ympäristöön

Raskasmetalleihin kuuluu ympäristölle ja terveydelle haitallisia metalleja ja metalliyhdisteitä. Jotkut raskasmetallien muodoista ovat myrkyllisiä ihmiselle jopa suhteellisen pieninä määrinä. Raskasmetalleja voi siirtyä kehoon hengityksen, nielemisen tai ihokosketuksen kautta. Jotkut raskasmetalleista ovat välttämättömiä ihmisille ja muille eliöille pieninä pitoisuuksina, mutta nämäkin raskasmetallit voivat aiheuttaa haitallisia vaikutuksia suuremmilla pitoisuuksilla tai pitkäaikaisemmalla altistuksella (Kuva 3). Jos raskasmetalleja kertyy elimistöön enemmän, kuin elimistö pystyy niitä poistamaan, alkaa raskasmetalleja kertyä elimistöön. Ihmisillä raskasmetallit vaurioittavat tyypillisesti maksaa, munuaisia tai hermostoa. Raskasmetallien saastuttama ruoka voi vähentää elintärkeiden ravintoaineiden imeytymistä ihmiskehossa, joka voi aiheuttaa muun muassa immunologisia sairauksia ja syöpää. Raskasmetalleista esimerkiksi nikkelin ylimääräisen saannin kerrotaan voivan aiheuttaa muun muassa matalaa veren-sokeria, astmaa, huonovointisuutta, päänsärkyä sekä epidemiologisia oireita kuten keuhko- ja nenäontelosityöpää. Yleisin oire nikkelille altistumiselle on nikkeliallergian aiheuttama ihottuma. (Kamran, ym., 2013).



Kuva 3 Metallien annostuksen vaikutus eliöille. (Kaivosteollisuus ry, 2006).

Raskasmetalleiksi luetaan metallit, joiden tiheys on yli 5 g/cm<sup>3</sup>. Raskasmetalleihin kuuluvat muun muassa nikkeli, lyijy, arseeni, elohopea ja tina. Raskasmetalleja esiintyy kallio- ja maaperässä, veteen liuenneina ioneina, suoloina, kaasuina sekä luonnostaan mineraaleina kasveissa ja eläimissä. Niillä on haitallisia vaikutuksia ympäristöön

sekä terveyteen. Raskasmetalleja vapautuu ympäristöön muun muassa fossiilisia polttoaineita käytöstä, metallimalmien sulatuksesta, lannoitteiden ja torjunta-aineiden käytöstä sekä yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesistä. Metallit voivat sitoutua orgaanisiin tai epäorgaanisiin molekyyleihin tai kiinnittyä ilmassa leijuviin hiukkasiin. Raskasmetallit ovat alkuaineita, eivätkä ne ikinä häviä luonnon kiertokulusta, muuttavat vain ainoastaan muotoaan. Osalla raskasmetalleista on taipumus rikastua ravintoketjussa. Kasvillisuuden kautta metallit siirtyvät kasvinsyöjäeläimiin ja niiden kautta pe-toeläimiin. Korkeita raskasmetallipitoisuuksia voidaan mitata muun muassa kaloissa ja linnuissa. Eri alueiden raskasmetalli saastuneisuutta voidaan arvioida tutkimalla esimerkiksi alueen jäkäliä, sammalia ja simpukoita. (Kamran, ym., 2013).

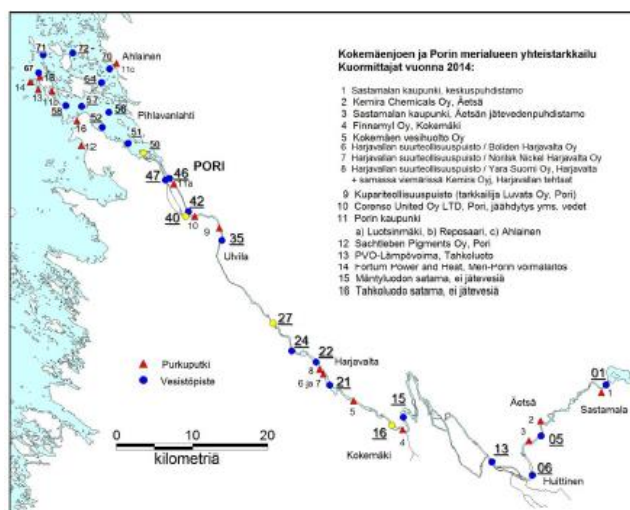
Suuret veden metallipitoisuudet aiheuttavat vesieliäimille akuutteja pintakudosvaurioita kiduksiin, ruoansulatuskanavaan ja ihoon. Eri eliöryhmien herkkyys metallipäästöille vaihtelee huomattavasti, mutta yleensä nuoret yksilöt ovat herkimpiä. Eri metallit voivat voimistaa toistensa myrkkyvaikutuksia yhdessä esiintyessään. Vesistöön päässeet metallit voivat sedimentoitua pohjakerrostumiin tai päätyä vesieliöihin. Sedimentoituminen on suurinta kohdissa, missä veden virtaus on heikointa. Kokemäenjoessa tällaisia sedimentaatioaltaita on Harjavallan patoallas, Pihlavanlahti ja Ahlaisten saaristo. Näissä pohjaliejuun on varastoitunut runsaasti metalleja, jotka saattavat joutua uudelleen veteen ja vesieliöihin, jos alueen kemiallisissa, fysikaalisissa tai biologisissa olosuhteissa tapahtuu muutoksia. Vesistöjen pohjasedimentin ja eliöiden metallipitoisuudet antavat luotettavia tuloksia ja kuvastavat parhaiten pitkään jatkunutta kuormitusta. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Nikkeli on myrkyllisyytensä ja pitkäaikaisvaikutustensa vuoksi erittäin vaarallinen metalli vesieliöille. Sen ei ole kuitenkaan todettu rikastuvan ravintoketjussa eikä kertyvät kaloihin haitallisissa määrin aiheuttaen käyttörajoituksia. Nikkeli, kupari ja elohopea lisäävät yhdessä esiintyessään toistensa myrkkyvaikutuksia. Ennen vuoden 2014 nikkeli päästöstä Kokemäenjoen nikkeli kuormitus oli pääasiassa peräisin aikaisemmillä vuosikymmenillä toimineen Harjavallan Outokummun tehtaiden jätevesistä, ajoilta jolloin jätevesien käsittely ei ollut yhtä tehokasta kuin nykyisin. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

### 3.3.2 Teollisuuden vaikutukset Kokemäenjokeen

Teollisuus on sijoittunut 1800-luvulta lähtien Kokemäenjoen varteen ja osaltaan kuormittanut jokea. Metallien kuormitus joessa alkoi kasvaa 1930 – 1940 -lukujen taitteessa suurten teollisuuslaitosten perustamisen seurauksena. Jokiveden tila oli heikoimmillaan 1960- ja 1970-luvuilla teollisuuden ja asutuksen päästöjen vuoksi. Tämä on voitu todeta tutkimalla eri vuosina kerrostuneita pohjasedimenttejä (Raunio, 1992). Joen varressa on vuosien saatossa esimerkiksi sahattu puutavaraa, tehty sellua paperia, kartonkia, kuitukankaita sekä jalostettu nahkaa ja metalleja. Osa tehtaista on jo lopettanut toimintansa, osa taas jatkaa toimintaansa edelleen.

Kokemäenjoen vesistön tilaa tarkkaillaan säännöllisesti Kokemäenjoen ja Porin edustan merialueen yhteistarkkailun puitteissa. Tarkkailu aloitettiin vuonna 1975. Tarkkailulla seurataan Kokemäenjokeen ja Porin edustan merialueelle johdettavan kuormituksen määrää ja sen vaikutuksia vesistön tilaan. Alueelle johdetaan ns. pistemäistä vesistökuormitusta kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta, teollisuuden piiristä sekä Porissa sijaitsevilta lämpövoimalaitoksilta. Myös Porin satamat ovat osallistuneet vuodesta 2010 alkaen Kokemäenjoen ja Porin edustan merialueen yhteistarkkailuun. Harjavallan kohdalla (Harjavallan suurteollisuuspuisto) tarkkailuun osallistuvia kuormittajia on 4 kpl: Boliden Harjavalta Oy, Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Yara Suomi Oy ja Kemira Oyj Harjavallan tehtaas. Pistemäisen kuormituksen lisäksi Kokemäenjokea kuormittaa hajakuormitus, jota kohdistuu myös Luvian ja Merikarvian edustalle näille alueille laskevien jokivesien tuomana. (KVVY ry, 2016). Kuvassa 4 on esitelty vuodelta 2014 Kokemäenjoen ja Porin merialueen kuormittajat.



Kuva 4 Kokemäenjoen ja Porin merialueen kuormittajat (Harjavallan, Nakkilan, Ulvilan, Suomenen Kuitukankaat Oy ja Suomen Kuitulevy Oy:n jätevedet on johdettu vuoden 2010 aikana Poriin puhdistettavaksi) sekä jokialueen ja Pihlavanlahden vesistötarkkailuasemat (alleiviivat numeroinnit). Keltaisella merkityt asemat 16, 40 ja 50 on poistettu vuoden 2008 jälkeen ja asema 27 vuoden 2012 jälkeen. (Kokemäenjoen käyttötieto, 2009) (© Maanmittauslaitos, lupa nro 51/MML/16).

Jätevesien puhdistus alkoi 1970-luvun alussa aluksi mekaanisten puhdistamojen ja myöhemmin kemiallisten ja biologisten menetelmien avulla. Puhdistustehokkuuden parantuessa ongelmaksi nousivat kuitenkin jätevedenpuhdistamoissa syntyneeseen lietteeseen jäävät haitalliset aineet kuten raskasmetallit. Teollisuuden jätevedenpuhdistus ei ollut vielä tarpeeksi kehittynyttä. Liette olisi toiminut hyvänä lannoiteaineena pelloilla, mutta haitallisten aineiden vuoksi suuri osa jouduttiin ajamaan kaatopaikalle. (Raunio, 1992).

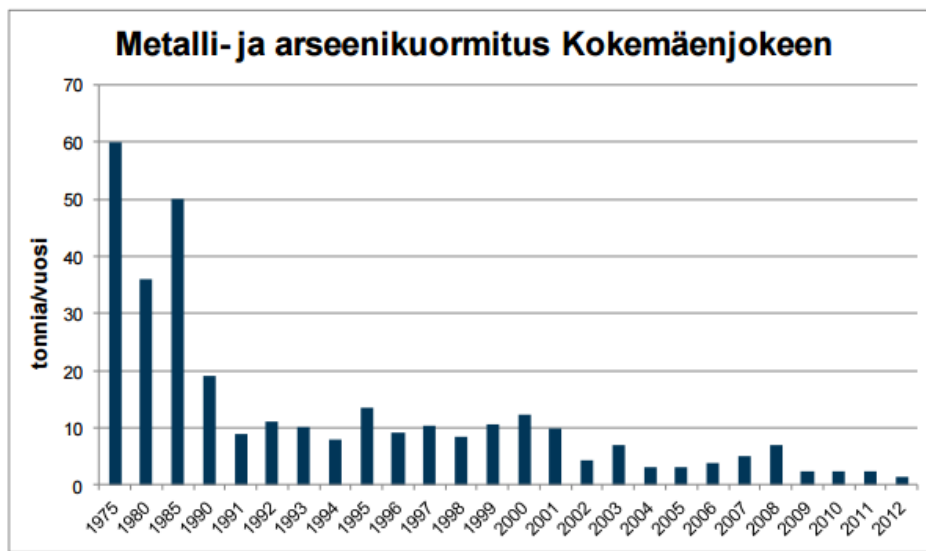
1990-luvulla suuret vesistön kuormittajat tarvitsivat päästöilleen vesioikeuden luvan. Vesioikeus velvoitti laitosta seuraamaan kuormitustaan ja sen vaikutuksia. Käytännössä laitokset eivät tarkkailleet kuormitustaan itse vaan ostivat tarkkailupalvelut julkisen valvonnan alaiselta vesilaboratoriolta. Kokemäenjoen vesistön alueella tarkkailua hoiti pääasiassa Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. Samoihin aikoihin alettiin niiltä teollisuuslaitoksilta, joiden jätevedenpuhdistamon toimintahäiriö tai käsiteltävien aineiden muu päästö voi aiheuttaa merkittävän vesiensuojelullisen riskin, edellyttää riskikartoituksen teettämistä ja vahinkojen estämisen toimintasuunnitelmaa. (Raunio, 1992). Vuosien saatossa Kokemäenjoen metallisaasteen ovat vaikuttaneet joen eliöyhteisöön. Vielä 1980-luvullakin joki oli Harjavallan alajuoksulla niin huonossa kunnossa, ettei siellä silloin esiintynyt jokisimpukoita, vaikka niitä esiintyi runsaasti Harjavallasta yläjuoksulle päin. (Raunio, 1992).

### 3.3.3 Harjavallan suurteollisuuspuiston vaikutukset Kokemäenjokeen

Norilsk Nickel Harjavalta Oy sijaitsee Harjavallassa Kokemäenjoen varressa. Tehdas käyttää joen vettä jäähdytys- ja raakavetenä. Yrityksen jätevedet pumpataan jokeen puhdistuksen jälkeen ympäristölupien säättämien luparajojen sallimissa rajoissa. Yritys on toiminut vuosien mittaan monella eri nimellä. Harjavallan nykyinen suurteollisuuspuisto sai alkunsa, kun sinne rakennettiin kuparitehdas vuosien 1944- 1945 aikana. Vuonna 1959 Outokumpu Oy perusti Harjavaltaan nikkelitehtaan. Vuonna 1989 tehtaiden jätevesien puhdistuksen laajennus ja tehostaminen toteutettiin rakentamalla varsinainen jätevedenpuhdistamo. Vuosikymmenen aikana Harjavallan tehtaan käyttivät ympäristöinvestointeihin yli 50 miljoonaa euroa. Osana Outokumpu-konsernin yhtiöittämisprosessia yhtiön nimi muuttui Outokumpu Harjavalta Metals Oy:ksi vuonna 1990. Vuosina 1993- 1996 toteutettiin noin 250 miljoonaa euroa maksanut Harjavalta-projekti, jolloin nikkelituotanto kaksinkertaistui. Investointiprojektin ansiosta päästöt ympäristöön pienenivät oleellisesti. Rikki-, pöly- ja vesipäästöjen hallinnan parantamisen ohella panostettiin alueen siisteyteen, maisemointiin ja viherrakentamiseen. (Harjavallan suurteollisuuspuisto, 2010).

Vuonna 2000 Outokumpu luopui nikkelibisneksestä ja myi tämän osan yrityksestä amerikkalaiselle OMG Groupille. Nikkelitehtaasta tuli OMG Harjavalta Nickel Oy, joka ensitöikseen rakensi Harjavaltaan kemikaalitehtaan ja sen yhteyteen uuden vesienkäsittelyn. Nikkelikemikaaleja alettiin valmistaa vuonna 2002. Nykyisen Boliden Harjavalta Oy:n tehtaat jatkoivat Outokumpu Harjavalta Metals Oy:n nimellä, sulattaen palvelusulatuksena nikkelirikasteita OMG:lle. Boliden konserni osti Harjavalta Metals Oy:n tehtaat vuonna 2004. Tehtaiden välinen palvelusulatus-sopimus jatkui vuoteen 2015 asti, omistajamuutoksista huolimatta. Ajan myötä OMG erikoistui kobolttiin ja keväällä 2007 myi nikkelituotannon edelleen venäläiselle Norilsk Nickel – konsernille ja yrityksen nimeksi muuttui Norilsk Nickel Harjavalta Oy. (Harjavallan suurteollisuuspuisto, 2010).

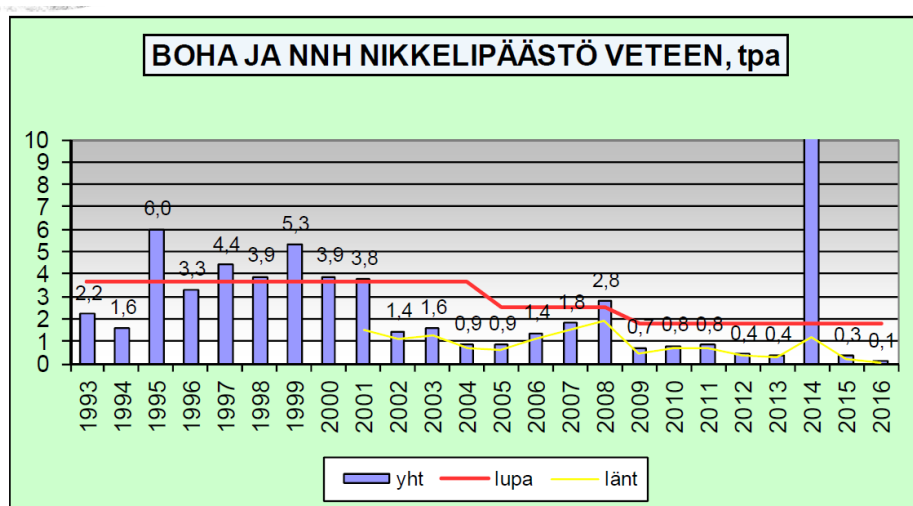
Harjavallan Outokummun-tehtailla aloitettiin vuonna 1987 jätevesivirtauksen pH:n säätö sekoitussäiliössä ja järjestelyä laajennettiin varsinainen jätevedenpuhdistamon rakentamisella vuonna 1989, joka vähensi nikkelpäästöjä huomattavasti. Tuolloin Harjavallan Outokummun tehtaaita olivat silloin toimineet, nykyisin sekä Boliden Harjavalta Oy:n, että Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n omistuksessa olevat tehtaet. Kuvassa 5 on esitetty Boliden Harjavalta Oy:n metalli- ja arseenipäästöt Kokemäenjokeen vuosina 1975-2012 (Heikkilä, 2013). Kuvassa 5 näkyy myös kaikki Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tuottamat metallipäästöt vuoteen 2002 asti. Vuodesta 2002 asti kuvassa 5 ei ole edustettuna sitä osaa metallipäästöistä, joka syntyy vuonna 2002 perustetun kemikaalitehtaan omalla puhdistamolla. Vuosittainen nikkelpäästö Kokemäenjokeen oli vuonna 1990 jätevedenpuhdistamon käyttöönoton jälkeen enää 3600 kg/a, kun se kaksi vuotta aikaisemmin vuonna 1988 oli ollut 10600 kg/a. (Raunio, 1992). Vuosien mittaan molempien tehtaiden vesienkäsittelyjä on kehitetty ja vuonna 2015 tehtaiden yhdistetty nikkelpäästö jokeen oli enää vain 410 kg/a. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2016).



Kuva 5 Boliden Harjavalta Oy:n metalli- ja arseenikuormitus Kokemäenjokeen (Heikkilä, 2013).

Nykyisin ympäristöluvassa on määritetty kemikaalitehtaan vesien nikkelpäästöille yhdistettynä kobolttipäästöjen kanssa luparajaksi 1,5 kg/vrk ja Boliden Harjavalta Oy:n vesien nikkelpäästöille 5 kg/vrk, joka sitoo myös Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n Boliden Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyssä puhdistettavaa osuutta. Nämä tekevät yhdessä vuosittaiseksi luparajaksi muutettuna 2373 kg, josta 1825 kg osuus on Boliden Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyn luparaja ja 548 kg osuus on Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan oman vesienkäsittelyn luparaja. Yhtiöt ovat asettaneet nikkelpäästöille omat virallisia luparajoja alemmat tavoitteet, jotka ovat vuonna 2016 600 kg/a ja 100 kg/a. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Kuvassa 6 on esiteltynä pylväinä Boliden Harjavalta Oy:n ja Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tuottamat nikkelpäästöt vuosina 1993-2016. Kuvassa 6 esitettyjen vuosien aikana kahteen kertaan laskenut nikkelpäästöjen luparaja näkyy kuvassa punaisella viivalla. Keltaisella viivalla on merkitty erikseen läntisen viemärin kautta jokeen laskettu nikkelpäästö. Ennen vuotta 2001 oli käytössä vain itäinen viemäri. Läntisen viemärin käyttöönoton jälkeen, sitä kautta jokeen on johdettu molempien yritysten jätevesilaitoksilla käsiteltyjä vesiä, kun taas itäisen viemärin kautta alettiin jokeen johtamaan vain suljetussa kierrossa kiertäviä jäähdytysvesiä. (Etelä-Suomen aluehallintovirasto, ympäristölupavastualue, 2014).



Kuva 6 Boliden Harjavalta Oy:n ja Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n nikkelpäästöt. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2016).

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n ympäristötaseen mukaan nikkelin vesikuormitus oli vuonna 2015 400 kg, joka oli vain 17 % yrityksen ympäristöluvasta. Kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn nikkelpäästöt ovat olleet keskimäärin 45-100 kg/a. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013). Vuosien mittaan molempien yritysten metalli- ja arseenikuormitus on laskenut huomattavasti. Esimerkiksi vuonna 2009 Boliden Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyä tehostettiin Actiflo®-prosessilla, jossa tavanomaista selkeytysprosessia tehostetaan käyttämällä mikrohiekkaa flokin muodostumisen apuaineena. Uuden menetelmän vaikutus päästöjen vähentämisessä on ollut huomattava (Etelä-Suomen aluehallintovirasto, ympäristölupavastuualue, 2014). On kuitenkin otettava huomioon, että häiriötilanteissa syntyvät lyhytaikaiset kuormitushuiput voivat edelleen nostaa veden nikkelpitoisuuden kaloille ja muille vesieliöille haitalliselle tasolle.



### 3.3.4 Raskasmetallien poistomenetelmät

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyssä on käytetty laitoksen perustamisesta v.2002 lähtien käsittelymenetelmänä hydroksidisaostusta, jonka tehostamiseksi vesienkäsittelyyn lisätään ferrisulfaattia ja flokkulanttia. Erikoistilanteissa voidaan vesienkäsittelyyn ajaa myös koagulanttia tehostamaan saostustulosta. Yrityksessä tutkitaan ja testataan jatkuvasti uusia mahdollisuuksia parantaa vesienkäsittelyn toimintaa ja sen kustannustehokkuutta.

Yleisesti teollisuuden jätevesien puhdistamiseen käytetään kemiallisia, mekaanisia sekä biologisia puhdistusmenetelmiä. Raskasmetallien poistomenetelmiä ovat erityisesti kemialliset ja fysikaaliset menetelmät. Avaintekijöitä parhaiten sopivaa menetelmää valitessa ovat tekninen soveltuvuus, prosessin yksinkertaisuus ja kannattavuus. Lisäksi menetelmän valintaan vaikuttavat käsiteltävän liuoksen pH, metallikonsentraatio sekä prosessin ympäristövaikutukset. Perinteisiä tapoja poistaa raskasmetalleja jätevesistä ovat kemiallinen saostus, ionien-vaihto, flokkulaatio, koagulaatio, flotaatio sekä sähkökemialliset menetelmät. Näissä menetelmissä on kuitenkin monia haittapuolia, kuten korkea energiantarve, heikko poistotehokkuus ja menetelmillä syntyvä myrkyllinen liete. (Barakat, 2010).

Viime vuosina monet tutkimuslaitokset ja yritykset ovat tutkineet tapoja kehittää edullisempia ja tehokkaampia teknologioita, joilla sekä parantaa käsitellyn jäteveden laatua, että vähentää jätevesien syntyä kokonaisuudessaan. Yhdeksi vaihtoehtoiseksi menetelmäksi on noussut adsorptio. Adsorpteina voidaan käyttää esimerkiksi mineraaleja, orgaanisia tai biologisia lähteitä, zeoliitteja, teollisuuden sivutuotteita, biomassaa tai polymeerisia materiaaleja. Toisena vaihtoehtoisena menetelmänä on noussut esiin membraanisuodatus sen käytön helppouden takia. Membraanisuodatuksissa vaihtoehtoina ovat ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). Suomalainen Itä-Suomen yliopiston keksintö CH Collector on saanut kansainvälistäkin näkyvyyttä uudenaikaisena kiinteänä aineena, joka kerää metalleja suoraan liuoksesta. Muita tulevaisuudessa metallien poistamiseen jätevesistä käytettäviä vaihtoehtoisia menetelmiä ovat elektrodialyysi ja fotokatalyysi. Fotokatalyysillä tarkoitetaan menetelmää, jossa ultraviolettisäteilyn energian avulla voidaan hajottaa esimerkiksi epäorgaanisia yhdisteitä vähemmän haitallisiksi yhdisteiksi. (Barakat, 2010).

### **Kemiallinen saostus**

Kemiallinen saostus on maailman laajuisesti laajimmin käytetty menetelmä raskasmetallien poistossa teollisuuden jätevesistä. Saostuksessa käytetään yleisimmin natrium- tai kalsiumhydroksidia, saatavuutensa ja edullisen hintansa vuoksi. Menetelmän etuja ovat prosessin yksinkertaisuus, vaadittujen laitteistojen edullisuus sekä kemikaalien käytännöllinen ja turvallinen käsittely. Kemiallinen saostus kuitenkin kuluttaa paljon käytettävää kemikaalia, on melko hidas prosessi sekä tuottaa sakkaa, joka täytyy jälkikäsitellä. (Barakat, 2010).

Hydroksidisaostus on käytetyin kemiallinen saostusmenetelmä. Hydroksidisaostuksessa jäteveteen lisätty natrium- tai kalsiumhydroksidi nostaa liuoksen pH:n tasoon 10 tai sen yli. Jäteveden liukoiset metalli-ionit reagoivat lisättyjen kemikaalien kanssa muodostaen hydroksidisakkaa. Muodostuva sakka on veteen liukenematonta ja voidaan poistaa liuoksesta joko sedimentoimalla eli laskeuttamalla tai suodattamalla. Saostumista ja sakan poistettavuutta voidaan lisätä lisäämällä liuokseen koagulanttia, joka kerää partikkeleja yhteen tai lisäämällä liuokseen flokkulanttia, joka muodostaa partikkeleista isompia flokkeja. Isommat partikkelikasaumat laskeutuvat paremmin esimerkiksi sakeuttimen pohjalle. (Lindholm, 2015).

Flokkuloinnissa käytetään polymeerejä, jotka muodostavat siltoja flokin ja sidottavien partikkelien välille muodostaen agglomeraatteja (kiinteä kasauma) flokin ympärille. Flokkien materiaalina käytetään tyypillisesti polyakryyliamidia. Koaguloinnissa destabiloidaan neutralisoimalla liuoksessa erillään olevien partikkelien välisiä elektrostaattisia voimia, jotka pitävät kappaleet erillään. Koagulanttina käytetään yleisesti rautasulfaattia, rautakloridia ja alumiinia. Flotaatiota käytetään raskasmetalliyhdisteiden poistossa hyödyntämällä ilmapirtaa kuplina. Flotaatiossa liuoksen metallipartikkelit liittyvät yhteen ilmakuplien kanssa muodostaen agglomeraatteja. Agglomeraatit kerääntyvät liuoksen pinnalle, josta ne voidaan poistaa lietteenä. (Lindholm, 2015).

### **Sähkökemialliset menetelmät**

Metallien poistossa prosessivesistä voidaan käyttää myös elektrolyyttistä talteenottoa, jossa sähkövirta johdetaan metallia sisältävän liuoksen läpi katodilevyn ja liukenemat-

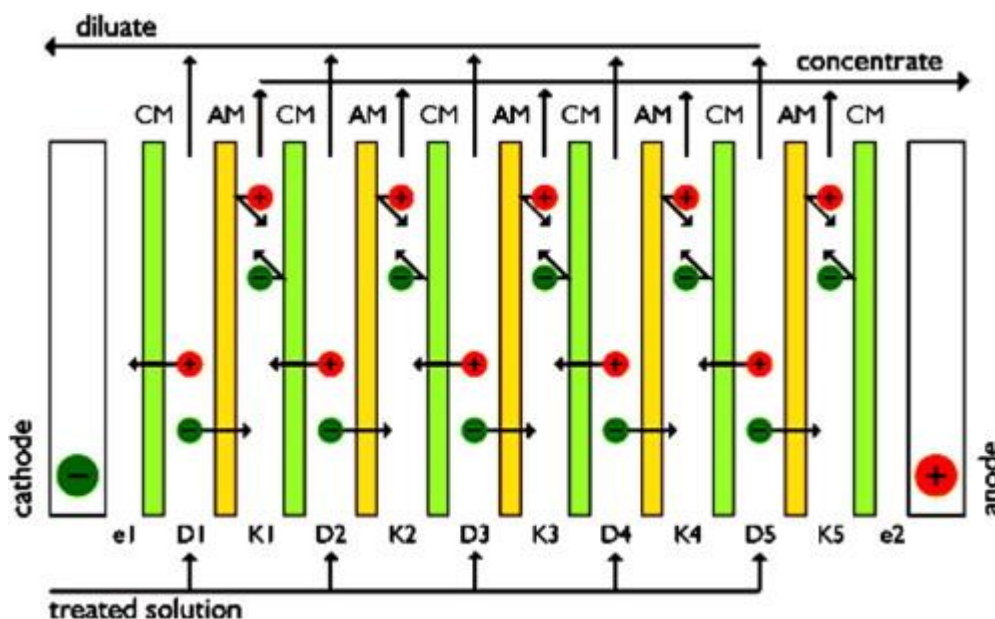
toman anodin välillä. Positiivisesti varautuneet metalli-ionit liuoksessa siirtyvät negatiivisesti varautuneen katodin pinnalle. Huomattavina haittapuolina ovat korkeat investointikustannukset, korkea energiankulutus ja korroosio elektrodeissa, jolloin ne joudutaan vaihtamaan. (Barakat, 2010). Sähkökemialliset menetelmät puhdistavat tuotteet hyvin, mutta niiden taloudellisuutta tulisi vielä kehittää, jotta ne olisivat laajassa käytössä kannattavia (Lindholm, 2015).

### **Membraanisuodatus**

Raskasmetallien poistossa voidaan käyttää erilaisia membraanisuodatuksia, kuten ultrasuodatusta, nanosuodatusta, käänteisosmoosia tai elektrodialyysia. Käytettävä suodatusmenetelmä riippuu talteen otettavan kappaleen partikkelikoosta. Ultrasuodatuksessa poistettavien partikkelien koko on 0,1-0,01 $\mu\text{m}$ , nanosuodatuksessa 0,01-0,001 $\mu\text{m}$  ja käänteisosmoosissa <0,001 $\mu\text{m}$  (Lindholm, 2015). Käytettävä membraanikalvo on muodostettu huokoisesta materiaalista, jossa on pienen pieniä reikiä. Puoliläpäisevä kalvo päästää läpi puhdistettavan nesteen, mutta estää metalli-ionien kulun kalvon lävitse. Suurimpia haasteita membraanisuodatuksessa on membraanin likaantumisen suodatuksen aikana. Membraanit voidaan puhdistaa kemiallisella pesulla, mutta tämä aina lyhentää membraanien käyttöikää mikä lisää menetelmän kustannuksia. Kustannuksia lisäävät lisäksi pesun aiheuttamat katkokset sekä käytettävien kemikaalien kustannukset. (Barakat, 2010).

### **Elektrodialyysi**

Elektrodialyysi (Kuva 7) on prosessi, jossa vedestä poistetaan ioneja sähkökentän avulla samalla kun vesi kulkee membraanikalvojen läpi. Elektrodialyysissa käytetään ohuesta muovista tehtyä membraanikalvoa, jolla on joko anionisia tai kationisia ominaisuuksia. Sähkövirta kuljettaa ioneja ja puoliläpäisevät kalvot estävät osittain ionien liikkumisen. Kationikalvon läpäisevät vain positiivisesti varautuneet kationit ja anionikalvon läpäisevät vain negatiivisesti varautuneet anionit. Neutraalit molekyylit eivät läpäise kumpaakaan kalvoa. Ulkoisen tasavirtalähteen vaikutuksesta negatiivisesti varautunut elektrodi vetää puoleensa syöttöliuoksessa olevia kationeja ja positiivisesti varautunut elektrodi taas anioneja. Ionit kulkeutuvat keruutilaan, josta ne poistetaan jatkokäsittelyyn. Laitteisto täytyy puhdistaa tasaisin väliajoin pesemällä kalvot ja vaihtamalla virransuuntaa tietyllä taajuudella. (Barakat, 2010).



Kuva 7 Elektrodialyysi-menetelmä. CM – kationinvaihto-membraani, D – syöttöliuoksen kammio, e1 and e2 – elektrodikammiot, AM – anioninvaihto-membraani, and K – keruutila. (Chen, 2004).

## Adsorptio

Adsorptiossa materiaalia (atomeja, molekyyliä tai ioneja) siirretään liuoksesta kiintoaineen pintaan, jolloin materiaali sitoutuu kiintoaineeseen fysikaalisella tai kemiallisella sidoksella. Viime vuosina on jätevesienkäsittelyyn keksitty ja sovellettu monia erilaisia edullisia adsorbentteja, kuten maatalouden jätteitä, teollisuuden sivutuotteita, luonnonmateriaaleja ja muunneltuja biopolymeereja. Valitessa sopivinta adsorbenttia ovat pääroolissa sen tekninen soveltuvuus kohteeseen sekä kustannustehokkuus. Eri-tyisen kiinnostavia materiaaleja ovat olleet luonnon zeoliitit, koska niillä on erittäin hyvät ioninvaihto ominaisuudet. Teollisuuden sivutuotteet kuten lentotuhka, jäterauta ja rautakuona voidaan kemiallisesti muuttaa niiden raskasmetallien poistotehokkuuden parantamiseksi jätevesienpuhdistuksessa. Yleisin muokausmenetelmä on hapettava käsittely, joka voidaan suorittaa esimerkiksi  $\text{HNO}_3$ :ta käyttämällä. Regeneroimalla saadaan adsorboidut materiaalit talteen ja adsorbentti uudelleen käyttöön. (Lindholm, 2015).

Uusi lupaava adsorptio-menetelmä on biosorptio. Siinä käytetään edullisia materiaaleja, kuten elotonta biomassaa tai levien ja mikrobien biomassaa. Erityisesti maatalouden sivutuotteiden käyttö raskasmetallien poistossa on herättänyt suurta kiinnostusta.

Biosorptiossa tuote sitoo metalleja liuosvirrasta fysikaalis-kemiallisin tavoin. Elotto- mana biomassana voidaan käyttää esimerkiksi sahanpurua, hasselpähkinän-, riisin-, perunan- ja maissinkuoria kemiallisen muokkauksen avulla tai muuttamalla tuotteet aktiivihieksi. (Barakat, 2010). Biosorbentteja on runsaasti saatavilla ja ne ovat edul- lisia, mutta niiden erottaminen liuksesta on haastavaa. Lisätutkimukset ovatkin vielä tarpeen, ennen kuin niitä voidaan käyttää laajasti raskasmetallien poistamiseen. (Lindholm, 2015).

### **CH Collector**

CH Collector -menetelmä on Itä-Suomen yliopiston kehittämä ja keksinnön oikeudet on ostanut Oy Chemec Ab. Menetelmän kerrotaan voivan poistaa metalleja liuksista tehokkaasti ja ilman apuaineita. Menetelmä perustuu kiinteään materiaaliin, joka kerää metalleja itseensä suoraan liuksesta. Kyseessä on aminobisfosfonaatteihin kuuluva aine, joka toimii liuksessa kiinteänä metallien kerääjänä. Materiaaliin muodostuu io- nikuiluja, joihin metallit absorboituvat, ja ne voidaan poistaa liuksista tehokkaasti ilman apuaineita. Samalla periaatteella toimivia kiinteitä materiaaleja ei ole ja mene- telmän kerrotaan saavan talteen hyvin pieninäkin pitoisuuksina esiintyvät metallit. Menetelmän kerrotaan soveltuvan puhdistamaan kaivos- ja kemianteollisuuden sekä metallinjalostuksen jäte- ja prosessivesiä, jotka saattavat sisältää raskasmetalleja. Tes- teissä pystyttiin poistamaan uraani kaivoksilta kerätyistä vesinäytteistä käytännössä kokonaan ilman näytteiden esikäsittelyä. (Nuutila, 2014).

### **Ioninvaihto**

Ioninvaihtomenetelmää käytetään myös yleisesti raskasmetallien poistossa jätevesistä. Menetelmän hyötynä on korkea ionien poistotehokkuus ja vaihtoprosessin nopea ki- netiikka (Lindholm, 2015). Ionienvaihto tapahtuu ioninvaihtokolonissa, jonka sisäl- tämä kiintoaine pystyy vaihtamaan ioneja ympärillä olevan materiaalin kanssa. Kiin- toaine on joko synteettisesti valmistettua materiaalia tai luonnonmateriaalia. Vaihdet- tavat ionit ovat joko anioneita tai kationeita. Ioninvaihtimen talteenotto-kykyyn vaikut- taa pH, lämpötila, metalli-ionien pitoisuus liuksessa ja aika, joka vaihtoprosessiin käytetään. (Lindholm, 2015). Ioninvaihtimien haittapuolena on, että ne tukkeutuvat melko helposti tai menettävät tehonsa, kun suurin osa kiintoaineen ioneista on vaihtu- nut käsiteltävän liuksen ioneihin. Tämän jälkeen ioninvaihtimen kiintoaine täytyy el-

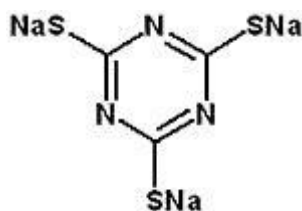
vyttää toimintakuntoiseksi käyttämällä runsaasti happo- tai emäsluosta. Lisäksi haittapuoliin kuuluu, etteivät ioninvaihtimet ole selektiivisiä ja että ne ovat erittäin herkkiä liuoksen pH:lle. (Barakat, 2010).

Seuraavassa kappaleessa esitellään työn kokeellisen osan testeissä apuaineena käytetty TMT15®-kemikaali ja selostetaan kemikaalin avulla saatuja käyttökokemuksia. Työssä TMT15®-kemikaalia testataan käytettäväksi apuaineena Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan jätevesienkäsittelyssä. Raskasmetallien poistomenetelmänä prosessissa on kemiallinen saostus, jossa kemikaalin oletetaan tehostavan raskasmetallien saostumista ja näin ollen raskasmetallien talteensaantia.

## 4 TYÖN KOKEELLISEN OSAN APUAINE

### 4.1 Apuaineen esittely

Kemikaalia TMT15® (Trimerkapto-s-triatsiinin trinitriumsuola  $C_3N_3S_3Na_3$ , CAS-RN17766-26-6) (Kuva 8) käytetään vesienkäsittelyissä raskasmetallien laskeuttamisen apuaineena sekä savukaasujen puhdistamisessa raskasmetallien poistamiseen. Käyttökohteina ovat erityisesti polttolaitokset, metalli- ja kemiateollisuus sekä kaivosteollisuus. TMT saostaa jätevesivirroista yksi- ja monivalenssisia ( $2+$  - valenssi) raskasmetalleja, kuten Cu, Ni, Ag, Cd, Zn, Hg, Pb ja Th. (EVONIK Industries, 2016).



Kuva 8 TMT15®-kemikaalin rakennekaava.

Vuodesta 1979 lähtien TMT15®-kemikaalia on yksinoikeudella valmistanut Evonik Industries AG. Aine on melkein hajuton liuos, jota myydään 15-prosenttisena vesiliuoksena ja se toimii laajalla pH-alueella. Sen kerrotaan olevan helppoa ja halpaa lisätä jo olemassa olevan laitokseen jätevesienkäsittelyyn raskasmetallien poistoa parantamaan, olevan menestynyt monessa sadassa jätevesienkäsittely-laitoksessa ympäri maailman ja menestyksen pohjautuvan aineen tehokkuuteen, ekologisuuteen, myrkyttömyyteen ja sen turvalliseen käsittelyyn. (EVONIK Industries, 2016).

## 4.2 Apuaineen käyttökokemuksia

Seuraavissa kappaleissa esitellään TMT15®-kemikaalin käyttökokemuksia. Yhteistä kokemuksilla on, että kemikaali toimii hyvin saostuksen apuaineena, poistaen jotkut metallit lähes kokonaan. Hyvin poistuvia metalleja ovat esimerkiksi kupari, lyijy, sinkki ja palladium. Joidenkin metallien kohdalla apuaineen käyttö todetaan olevan melko tehotonta. Kemikaalien poistuminen TMT15®-kemikaalia käytettäessä on riippuvainen prosessin olosuhteista, mutta huonosti poistuviksi metalleiksi lähteissä mainitaan esimerkiksi kromi, rauta ja nikkeli.

### **Piirilevyjen valmistaja: kuparin poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia**

Yhdysvaltalainen yritys QMA valmistaa piirilevyjä ja toivoi TMT15®-kemikaalin avulla vähentävänsä jätevesiensä käsittelykustannuksia. Yrityksessä jätevedet kerätään säiliöihin ja kuljetetaan käsiteltäväksi muualle. TMT15®-kemikaalin toivottiin vähentävän käsittelykustannuksia pienentämällä jätevedenkäsittelyn laajuutta muualla sekä vähentämällä kuljetettavan jäteveden määrää, kun osa jätevedestä voitaisiin ajaa viemäriin veden kuparipitoisuuden alittaessa määrätyt luparajat. Laboratoriomittakaavan kokeissa näytteen pH nostettiin lipeän (NaOH) avulla 1,5:stä 9,5:een, joka sakan muodostumisen vuoksi, alensi näytteen liuoksen kuparipitoisuuden 1200 ppm:stä 30 ppm:ään. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin TMT15®-kemikaalia 0,1 % vol/vol. Näytteeseen muodostui punertavan ruskeaa sakkaa ja näytteen liuoksen kuparipitoisuus laski 0,12 ppm:ään. Laboratoriokokeiden jälkeen yritys järjesti pilotti-ajon, jonka tulokset olivat samansuuntaiset, kuin laboratoriokokeidenkin. TMT15®-kemikaalin todettiin olevan hyvä vaihtoehto jätevedenkäsittelyn kustannuksien alentamiseen. (WMRC, 2005).

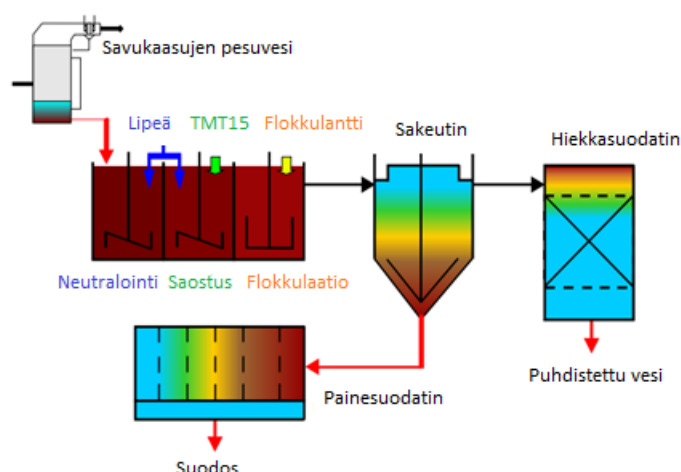
### **Hiilivoimalaitos: elohopean poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia**

McIlvaine Companyn laatimassa raportissa (The McIlvaine Company, 2011) kerrotaan nimeltä mainitsemattoman hiilivoimalaitoksen savukaasujen pesuvesien suurimpina ongelmina olleen elohopea ja kadmium. TMT15®-kemikaalin käytön toivottiin vähentävän savukaasujen elohopeapäästöjä. Savukaasujen pesuvesiä käsitellään tyyppillisesti TMT15®-kemikaalia käytettäessä seuraavasti (Kuva 9):

- Neutralisoidaan pH:seen 9 → hydroksidisaostus.
- Lisätään TMT15®-kemikaalia → elohopeasaostus.



- Lisätään flokkulanttia.
- Partikkelit laskeutetaan sakeuttimen avulla.
- Hienot partikkelit poistetaan esimerkiksi hiekkasuodattimella.
- Syntynyt sakka kuivataan nauha- tai painesuodattimella. Suodos palautetaan vesienkäsittelyyn.



Kuva 9 Savukaasujen pesuvedenkäsittelyprosessi (The McIlvaine Company, 2011).

Laboratoriokokeissa hiilivoimalaitoksen savukaasujen pesuvedestä otettiin näytteitä, jotka säädettiin lipeää (NaOH) käyttämällä pH 5,6:sta 9:ään. Näytteisiin lisättiin erilaisia määriä TMT15®-kemikaalia 30 minuutin reaktioajalla, jonka jälkeen näytteisiin lisättiin vielä flokkulanttia. 90 minuutin laskeutusajan jälkeen, näytteet suodatettiin membraanisuodattimella ja analysoitiin ICP-laitteella. (The McIlvaine Company, 2011). Tulokset olivat Taulukon 1 mukaiset.

Taulukko 1 Erään hiilivoimalaitoksen savukaasujen pesuvesillä tehtyjen kokeiden analyysit (The McIlvaine Company, 2011).

	TMT 15 an- nostus	Pb	Cd	Cu	Ni	Hg	Zn
Käsitlemätön näyte	-	1,4	0,02	0,29	0,44	2,2	1,43
Näyte 1	0	0,44	0,018	0,03	0,4	1,22	<0,05
Näyte 2	30	0,02	<0,0006	0,02	0,4	<0,002	<0,05
Näyte 3	50	<0,02	<0,0006	0,035	0,38	<0,002	<0,05
Näyte 4	70	<0,02	<0,0006	<0,02	0,35	<0,002	<0,05
Näyte 5	100	<0,02	<0,0006	0,03	0,35	<0,002	<0,05

Laboratoriokokeissa melkein kaikki analysoidut raskasmetallit poistuivat savukaasujen pesuvesistä hyvin TMT15®-kemikaalia käytettäessä. Analyysit näyttävät, että nikkeli ei saostu näytteistä merkittävästi. (The McIlvaine Company, 2011).

#### **Jätevedenkäsittely: Kuparin ja muiden metallien poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia**

Montrealin kaupunkiyhteisön jätevedenkäsittely tuottaa noin 270 tonnia kuivaa lietettä päivässä. Lietettä voitaisiin käyttää lannoitteena, mutta liete sisältää liikaa metalleja, pääasiassa kuparia ja kadmiumia. Ongelman ratkaisemiseksi suoritettiin laboratoriomittakaavan koe, jossa testattiin muun muassa TMT15®-kemikaalin vaikutusta metallien poistossa. Kokeiden perusteella kupari lähti näytteistä hyvin, mutta muiden metallien (Cd, Cr, Fe, Ni ja Zn) poistuminen näytteestä ei ollut yhtä tehokasta (< 25 %). Lietteen käsittelyyn valittiin toinen kokeessa testattu menetelmä. (N. Meunier, 2002).

#### **Viininvalmistus: Kuparin ja sinkin poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia**

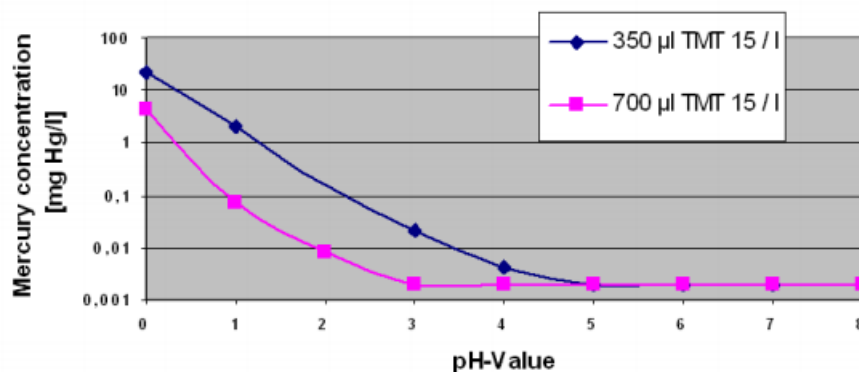
Monissa tapauksissa viininvalmistuksessa syntyvien jätevesien metallipitoisuudet, erityisesti sinkki- ja kuparipitoisuudet, eivät täytä ympäristöluvista määritettyjä rajoja. Jätevesi tulisi esikäsittellä paikan päällä, ennen kuin se ajetaan kunnalliseen viemäriverkostoon. Tutkimuksessa selvitettiin esikäsittelynä kemikaalisaostusta, jossa apuaineena käytettiin TMT15®-kemikaalia. Laboratoriomittakaavan kokeen tulokseksi saatiin, että TMT15®-kemikaalin apuaineena käyttö poisti hyvin kuparin ja sinkin näytteistä. Tuloksien mukaan apuaineen käytöllä saatiin jätevesi puhdistettua niin hyvin, että se voitaisiin ajaa kunnalliseen viemäriverkostoon. (Andreottola G1, 2007).

#### **Lääkkeen valmistus: palladiumin poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia**

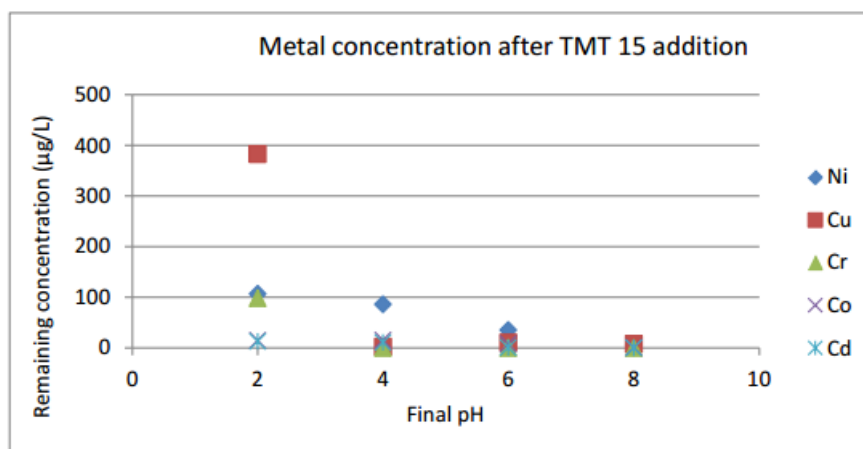
Erään lääkkeen valmistuksessa käytetään palladiumia katalyyttinä. Tutkimuksen tavoitteena oli vähentää palladium-jäämiä valmistettavasta lääkkeestä. TMT15-kemikaali saosti hyvin palladiumia. TMT15®-kemikaalin käyttö vähensi palladium pitoisuuden 600-650 ppm:stä 20-60 ppm:ään. Kemikaalia käyttämällä lääkkeen palladiumpitoisuus saatiin alittamaan luparajat. (Rosso, ym., 1997).

## Lämpö- ja voimalaitos: Arseenin ja muiden alkuaineiden poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia

Idbäcken yhdistetyllä lämpö- ja voimalaitoksella jätepuut poltetaan. Puut ovat usein kontaminoituneet raskasmetalleista ja raskasmetallit siirtyvät poltettaessa savukaasuihin. Savukaasut tiivistetään nesteeksi, joka siten sisältää arseenia, elohopeaa ja muita raskasmetalleja. Neste täytyy käsitellä ennen sen lähettämistä vastaanottajalle. Opin- näytetyössä tutkittiin kahden kemikaalin TMT15® ja MP7 käyttämistä apuaineena raskasmetallien poistossa. Tutkimuksessa todettiin TMT15®-kemikaalin saostavan metalleja parhaiten vasta pH 8:sta alkaen. Sen myös todettiin olevan parempi vaihtoehto kohteeseen kuin MP7-kemikaali. (Waldenström, 2014). Työssä saatiin seuraavia tuloksia (Kuvat 10 ja 11):



Kuva 10 Elohopean poisto käyttäen TMT15®-kemikaalia. Yli pH 5:ssä elohopean tehokas poisto tapahtui molemmilla annoksilla. Suuremmalla annoksella tehokas poisto tapahtui jo pH 3:ssa. (Waldenström 2014).



Kuva 11 Ni, Cu, Cr, Co ja Cd pitoisuudet pH-alueilla 2,4,6 ja 8, kun näytteisiin oli lisätty 0,03ml TMT15/l. (Waldenström 2014).

#### 4.3 Apuaineen oletetut vaikutukset prosessiin

Vesienkäsittelyn toimintaa tulisi tehostaa, jotta jätevesistä saataisiin otettua talteen aikaisempaa suurempi osuus raskasmetalleista ennen kuin jätevesi pumpataan jokeen. Vesienkäsittely-prosessin tarkoitus on poistaa jätevedestä metalleja mukaan lukien raskasmetallit, koska yrityksen kehitysohjelmaan kuuluu vesistökuormituksen jatkuva vähentäminen ja yrityksen toiminnan mahdollistava ympäristölupa määrittelee luparajat jokeen pumpattavan veden raskasmetallipitoisuuksille. Lisäksi talteen otetut raskasmetallit palautetaan tuotantoprosessin alkupäähän, jossa ne syötetään uudelleen raaka-aineeksi tuotantoon. Palautus tuotantoon parantaa tuotantoprosessin hyötysuhdetta ja kustannustehokkuutta, kun suurempi osa metalleista saadaan jalostettua tuotteeksi.

Jätevedestä saostetaan metallit lipeällä ja lisäämällä veden joukkoon ferrisulfaattia, joka nopeuttaa laskeutumista keraasaostumalla metallien kanssa. Tällöin ne muodostavat yhdessä suurempia ja painavampia hiutaleita. Jäteveden joukkoon lisätään myös flokkulanttia, joka vielä edistää partikkelien hiutaloitumista. Nämä isommat hiutaleet laskeutuvat paremmin sakeuttimen pohjalle ja näin syntynyt sakka johdetaan uudelleen käytettäväksi raaka-aineena tuotantoprosessin alkupäähän. Sakeuttimen ylivuodosta jätevesi johdetaan hiekkasuodattimien ja prosessivesialtaan kautta jokeen, jos se on analyysien mukaan tarpeeksi puhdasta.

Työssä tutkittava apuaine oli suunniteltu lisättäväksi jätevesienkäsittelyyn sakeuttimen jälkeiseen ylivuotoon, joka prosessissa ajetaan vielä hiekkasuodattimien läpi ja pumpataan sitten jokeen prosessivesialtaan kautta. Hiekkasuodattimet suodattavat jätevedestä jäljellä olevia kiintoaineita ja kiintoaineet palautuvat hiekkasuodattimista jätevesienkäsittely-prosessin alkupäähän. Näin sakeuttimen jälkeen jäteveden seassa olevat raskasmetallit, jotka suodattuvat jätevedestä hiekkasuotimissa, saadaan palautettua takaisin prosessiin. Työssä tutkitun apuaineen lisäyksellä oli tarkoitus saada poistettua sakeuttimesta ylivuotona tulevasta vedestä entistä enemmän raskasmetallijäämiä. Apuaineen piti reagoida raskasmetallien kanssa muodostaen lähes liukenemattomia raskasmetalli-apuaine-yhdisteitä, jotka on helppo erottaa jätevedestä hiekkasuodattimilla ja näin saada raskasmetallit talteen.

## 5 TOIMINTAYMPÄRISTÖN KUVAUS

### 5.1 Norilsk Nickel Harjavalta Oy

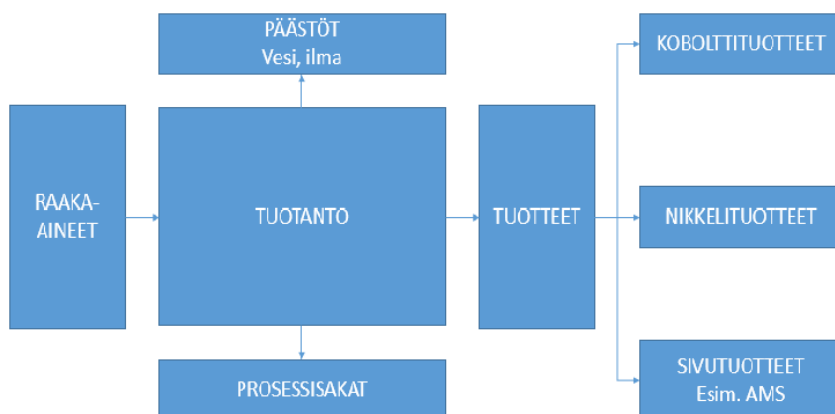
Open Joint Stock Company Mining and Metallurgical Company (OJSC MMC) Norilsk Nickel on venäläinen kaivos- ja metalliyhtiö, joka on maailman johtava nikkelin-tuottaja noin 20 prosentin osuudellaan. Nikkelin lisäksi yhtiö tuottaa noin puolet koko maailman palladiumista. Muita merkittäviä tuotteita ovat platina ja kupari. Sivutuotteita ovat muun muassa koboltti, rhodium, hopea ja kulta. Yhtiön toimipisteitä on kolmessa maanosassa, viidessä maassa: Venäjällä, Australiassa, Botswanassa, Etelä-Afrikassa ja Suomessa. Organisaation Suomen toimipiste sijaitsee Harjavallassa ja sen nimi on Norilsk Nickel Harjavalta Oy. (Tomukorpi, 2015).

Yrityksen sidosryhmälehdessä artikkelissa ”Muutos matkaa sinisissä konteissa” (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, s. 5 - 8) kerrotaan tulevasta suuresta muutoksesta, jossa Harjavallan tehdas vaihtaa asteittain syksystä 2016 lähtien nikkelifaaka-ainekseen kokonaan konsernin omien kaivosten tuottaman materiaalin. Konsernin Pohjois-Siperiassa sijaitseva vanha nikkelifaaka tehdas suljetaan ja siellä lopputuotteeksi prosessoitu nikkelifaakoliyymi siirretään Harjavallan ja Kuolan toimipisteiden laitoksille. Tämän todetaan tarkoittavan Harjavallan tehtaalle aikaisempaa vakaampaa ja varmempaa raaka-ainepohjaa sekä merkittävää tuotannon kasvua, sillä viimeiset 15 vuotta Harjavallan tehdas on toiminut koostumukseltaan vaihtelevien raaka-aineiden varassa, sen mukaan mistä raaka-ainetta on ollut mahdollista hankkia. Tehtaalla on tehty isoja investointeja toimintojen ja laitteistojen muuttamiseksi konsernin omalle materiaalille soveltuvaksi.

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n nikkelin vuosituotantomäärä on liikkunut keskimäärin 50 000 tonnissa. Käsittelymäärän odotetaan nousevan jopa 65 000 tonniin, kun konsernin oma nikkelifaakili raaka-aine mahdollistaa tehtaalla koko kapasiteetin hyödyntämisen. Kun tehtaalla tuotanto lisääntyy, on tärkeää tehostaa entisestään prosessien toimintavarmuutta ja tehokkuutta sekä kaikkien toimintojen välistä yhteistyötä. Vuonna 2016 yksi keskeisimmistä tavoitteista on yksikkökustannuksien alentaminen. Tulevalla käyttöasteen ja tuotannon lisäämisellä tulee oletetusti olemaan positiivinen vaikutus

yksikkökustannuksiin eli tuotteen valmistamiseen kuluviin kustannuksiin, sillä tuotannon lisääminen parantaa hyötysuhdetta tuotannossa. (Norilsk Nickel Harjavalta, 2016, s. 5-8).

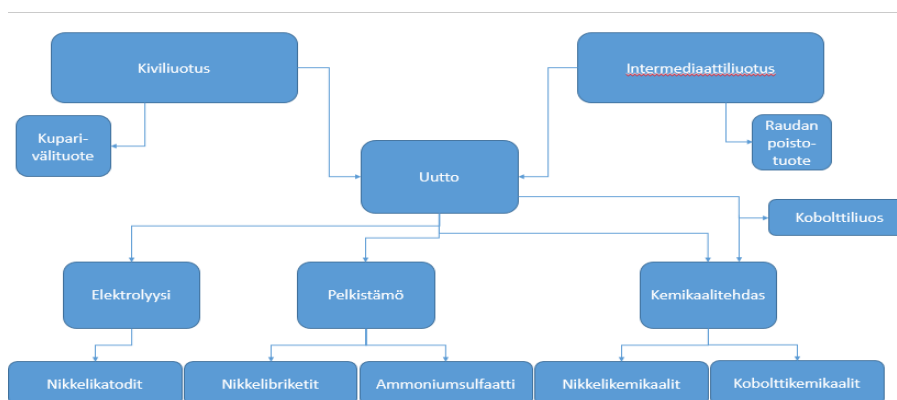
Tuotantoprosessissa (Kuva 12) raaka-aineesta jalostetaan nikkeli-tuotteita. Lisäksi uudesta ja pelkistämöltä sivutuotteena saatava ammoniumsulfaattia kiteytetään myyntituotteeksi ja sivutuotteena saatavasta kobolttisulfaattiliuoksesta osa myydään liuoksena ja osa johdetaan kemikaalitehtaalle raaka-aineena jatkojalostettavaksi kobolttisulfaattikiteiksi. Prosesseista syntyy lisäksi prosessisakkoja sekä päästöjä ilmaan ja veteen.



Kuva 12 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tuotantoprosessi

### 5.1.1 Tuotanto-osastot

Raaka-aineet syötetään liuottamo-osaston välituoteliuotukseen (intermediaattiliuotukseen) ja kiviliuotukseen. Liuottamolta saadaan tuotteeksi nikkelisulfaattiliuosta, joka johdetaan pelkistämö-uutto-osaston uuttoon puhdistettavaksi (Kuva 13). Puhdistettu nikkelisulfaattiliuos johdetaan jatkojalostettavaksi tuotteiksi uutosta kemikaalitehtaalte, elektrolyysiin ja pelkistämö-uutto-osaston pelkistämölle.



Kuva 13 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tuotanto-osastot ja tuotteet

### Välituoteraaka-aineasema

Välituoteraaka-aineen liuotuksen eli intermediaattiliuotuksen syöttöön menevät nikkelisulfidisakat tuodaan asiakkaalta junalla välituoteraaka-aineasemalle. Vaunuissa olevat kuupat tyhjennetään kippaavalla nosturilla sakan syöttömonttuun. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

### Liuottamo

Välituoteraaka-aineet eli intermediaatit siirretään syöttömontusta kahmarilla pulppe-reihin, joista ne kulkevat edelleen sakeuttimesta hapettavaan liuotusautoklaaviin. Autoklaaviliuotuksen jälkeen liuos neutraloidaan reaktorissa kalkilla, suodatetaan ja pumpataan edelleen pelkistämö-uutto-osaston kalsiumuuttoon, jossa liuoksesta erotetaan kalsium. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

Kiviliuottamossa liuotetaan pyrometallurgiset raaka-aineet. Nikkeli tulee saada liuosmuotoon jatkojalostusta varten. Hienokivi jauhetaan kuulamylyissä veden seassa. Vesi erotetaan myllyjen jälkeen ja jauhettu kivi liuotetaan rikkihapon ja hapen avulla.

Atmosfäärisen reaktoriliuotuksen jälkeen liukenemattomat kiintoaineet johdetaan edelleen autoklaaveissa korkeassa lämpötilassa tapahtuvaan paineliuotukseen. Tällaisella prosessilla saadaan nikkeli liukenemaan hienokivestä ja siitä saadaan erotettua epäpuhtaudet, kuten rauta ja kupari. Tämän jälkeen nikkeliraakaliuos pumpataan uutto-osastolle puhdistettavaksi. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013). Kun yrityksen käyttämä raaka-ainepohja muuttuu syksyn 2016 aikana, käytetään raaka-aineeksi nikkelikiveä, jonka on suunniteltu tulevan kokonaan organisaation toisesta toimipisteestä Venäjältä.

### **Uutto**

Pelkistämö-uutto-osaston uutossa ja sulfidiensaostuksessa puhdistetaan liuottamolta tuleva nikkeliraakaliuos siinä olevista epäpuhtauksista. Liuottamon intermediaattiliuotuksesta tuleva nikkelisulfaattiliuos kulkeutuu ensin kalsiumuuton läpi, jossa liuoksesta uutetaan kalsiumin lisäksi rautaa, sinkkiä, kuparia ja mangaania. Kalsiumuutosta saatava liuos yhdistetään kiviliuottamon liuokseen ja ohjataan seuraavaan käsittelyyn. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

Liuottamoilta tuleva nikkeliraakaliuos jäähdytetään ja pestään. Tällä pesulla ehkäistään vieraiden orgaanisten aineiden pääsy uuttoprosessiin. Liuos johdetaan seuraavaksi kobolttiuuttoon. Kobolttiuutto suoritetaan peräkkäisissä kobolttiuuttokennoissa, joissa nikkeliraakaliuos kulkee vastavirtaan uuttoliuokseen nähden. Uuttoprosessissa nikkeliliuoksesta siirtyy uuttoliuokseen koboltin lisäksi myös muita epäpuhtauksia, kuten kuparia, lyijyä, sinkkiä ja rautaa. Liuospuhdistuksessa koboltti erotetaan koboltiraakaliuoksena eli kobolttisulfaattiliuoksena, josta osa johdetaan kemikaalitehtaalle jatkokäsittelyyn ja osa myydään tuotteena. Uutoissa puhdistettu nikkelisulfaattiliuos johdetaan jatkokäsiteltäväksi elektrolyysiin, pelkistykseen tai suolojen valmistukseen. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

### **Elektrolyysi**

Elektrolyysi-osastolla valmistetaan elektrolyyttisesti katodinikkeliä. Katodien tuotto tapahtuu electrowinning-menetelmällä, jossa tasavirta syötetään liukenemattoman lyijyanodin kautta elektrolyyttiin ja edelleen Ni-katodille. Ni-katodi sijoitetaan diafragmapussin sisään, jonne syötetään liuottamo-osastolla valmistettu, uutto-osaston uutoissa puhdistettu nikkeliliuos, jota kutsutaan katolyyttiliuokseksi. Sähkövirran



avulla Ni-ionit pelkistyvät liuoksesta katodin pinnalle. Elektrolyysialtaiden katodien kierto- eli kasvuaika on noin seitsemän vuorokautta. Pelkistetyn nikkelin määrä riippuu virrasta, virtahyötysuhteesta sekä virtapiirissä olevien altaiden lukumäärästä. Elektrolyysi-osaston leikkaamolla suoritetaan katodinikkelin leikkaus-, pakkaus- ja lastaustyö (Kuva 14). (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).



*Kuva 14 Paloiksi leikattuja nikkelikatodeja. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).*

Nikkelikatodit ovat 99,9 % nikkeliä. Katodien osuus tehtaan kokonaistuotannosta on 29 %. Katodinikkelistä valmistetaan pinnoitteita ja seosmetalleja. Nikkelikatodeita käytetään pinnoituskäsittelyissä, jotka vaativat erityistä puhtautta raaka-aineiltaan. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

### **Pelkistäminen**

Pelkistämö-uutto-osaston pelkistämöllä valmistetaan nikkelibrikettejä. Puhdistetun nikkeliliuoksen vetypelkistys suoritetaan panoksittain vetykaasun avulla autoklaaveissa sopivissa olosuhteissa. Autoklaaveissa syntynyt nikkelipulveri erotetaan liuoksesta laskeuttamalla ja suodattamalla. Kuivauksen jälkeen nikkelipulveri siirretään pulverisiiloon briketointia varten tai pulveripakkauksen siiloon pakattavaksi asiakkaille. Pulveri briketoidaan koneellisesti ja syntyneet briketit siirretään joko siiloon pakattavaksi asiakkaille tai sintraukseen (Kuva 15). Sintrauksessa briketit typpisintraataan, jonka jälkeen ne pakataan asiakkaille. Nikkelipelkistysprosessin loppuliuoksena syntynyt ammoniumsulfaattiraakaliuos johdetaan puhdistettavaksi sulfidisaostukseen. Saostuksen jälkeen ammoniumsulfaattiliuos kiteytetään ja kuivataan myytäväksi tuotteeksi. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).



*Kuva 15 Nikkelibrikettejä. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).*

Nikkelibriketit ovat 99,8 % nikkeliä. Brikettien osuus tehtaan kokonaistuotannosta on 58 %. Nikkelibrikettejä käytetään muun muassa ruostumattoman teräksen valmistuksessa. Kiteytetty ammoniumsulfaatti on nikkelituotannon sivutuote, jota käytetään esimerkiksi lannoitteiden raaka-aineena. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

### **Kemikaalitehdas**

Kemikaalitehtaalla valmistetaan uutosta tulevasta nikkelisulfaatti- ja kobolttisulfaattiliuoksista epäorgaanisia suoloja: hydroksikarbonaatteja, hydroksideja ja sulfaatteja. Nikkelikemikaalien yhteisosuus tehtaan kokonaistuotannosta on 13 %. Osastolla on useita tuotantolinjoja: sulfaatti-, hydroksikarbonaatti ja hydroksidilinjat. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

Nikkelisulfaattilinjoilla valmistetaan STD (standardi)– ja EN (electroless nickel) -laatuista nikkelisulfaattikiteitä (Kuva 16). Sulfaattilinjalla liuosta kiteytetään haihduttamalla jatkuvatoimisissa prosessissa. Kiteet kuivataan, seulotaan, varastoidaan silloihin ja pakataan. Nikkelisulfaatissa on noin 22 % nikkeliä. Sulfaattia käytetään paljon sähköpinnoitukseen. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).



*Kuva 16 Nikkelisulfaatti kiteitä. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).*

Hydroksikarbonaattilinjoiden tuotteita ovat ns. kuiva-, pasta- ja granulituotteet. Hydroksidilinjalta valmistetaan STD- ja HD-laatuista hydroksidia. Jatkuvatoimisella hydroksikarbonaattilinjalla nikkeli saostetaan liuoksesta soodalla. Saatua sakkaa suodataan, pestään, kuivataan, varastoidaan silloihin ja pakataan. Nikkelihydroksikarbonaatti sisältää 40–50 % nikkeliä (Kuva 17). Sitä käytetään ruostesuojaukseen sekä elektroniikka- ja kemianteollisuudessa. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).



*Kuva 17 Nikkelihydroksikarbonaatti-tuote. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).*

Hydroksidilinjalla saostetaan nikkeliliuosta lipeällä. Saatu sakka suodatetaan, pestään ja kuivataan. Lopuksi tuote varastoidaan silloihin ja pakataan. Nikkelihydroksidissa on noin 62 % nikkeliä. Sen käyttökohteena on ennen kaikkea akkuteollisuus. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).

Koboltisulfaattia valmistetaan samaan tapaan kiteyttämällä kuin nikkelisulfaattia, mutta liuksena käytetään koboltisulfaattiliuosta. Koboltisulfaatti kiteitä on tuotettu tehtaalla vuodesta 2014 alkaen (Kuva 18). Tuotetta käytetään muun muassa akkujen valmistukseen, renkaiden sideaineena sekä rehujen lisä- ja hivenaineena. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).



*Kuva 18 Koboltisulfaatti kiteitä. (Norilsk Nickel Harjavalta Oy, 2013).*

### 5.1.2 Kemikaalitehtaan vesienkäsittely-prosessi

Kemikaalitehtaan vesienkäsittely-prosessi toimii normaaliolosuhteissa hyvin, jonka tuloksena ympäristöön päästettävien raskasmetallien määrät jätevesissä pysyvät selvästi viranomaisten määrittämien luparajojen sisällä. Yrityksen prosesseista vesienkäsittelyyn tulevien vesien raskasmetallien määrissä voi kuitenkin olla huomattavia muutoksia erikoistilanteiden aikana. Erikoistilanteita ovat esimerkiksi prosessien ylös- ja alasajot sekä erilaiset prosessihäiriöt. Yrityksen prosessissa on myös eräitä raskasmetalleja, joiden poistamiseen jätevesistä nykyinen vesienkäsittelyprosessi ei ole täysin optimaalinen varsinkaan erikoistilanteiden aikana.

Työn kokeellisessa osuudessa tutkitun kemikaalin toivottiin poistavan raskasmetalleja, erityisesti nikkeliä, kobolttia, kuparia, sinkkiä, lyijyä ja rautaa, tehokkaammin sekä tehostavan raskasmetallien poistoa kokonaisuudessaan, jolloin erikoistilanteet eivät vaikuttaisi jäteveden laskemiseen jokeen. Yrityksen haasteena on, että ympäristöluvan raskasmetallien lupa-rajat voivat vielä tiukentua entisestään tulevaisuudessa. Vesienkäsittelyprosessin tulisi myös pystyä vastaamaan tarpeeksi tehokkaasti mahdollisiin tuotannon lisäyksiin tulevaisuudessa. Vesienkäsittely-prosessia tulisi kehittää siten, että se toimisi mahdollisin ympäristöystävällisesti ja tarpeeksi tehokkaasti, pysyen tulevaisuudessakin lupa-rajoiden sisällä, mutta huomioon ottaen kuitenkin myös kustannustehokkuuden.

Kemikaalitehtaan vesienkäsittelyyn johdetaan jätevesiä kemikaalitehtaan prosesseista, osasta pelkistämön prosesseja sekä läntisen tehdasalueen sadevedet (Taulukko 2). Tehdasalue on asfaltoitu ja kaikki sade- ja hulevedet johdetaan sadevesikaivo-järjestelmän kautta sadevesialtaaseen, josta vedet johdetaan käsiteltäväksi vesienkäsittelyyn.

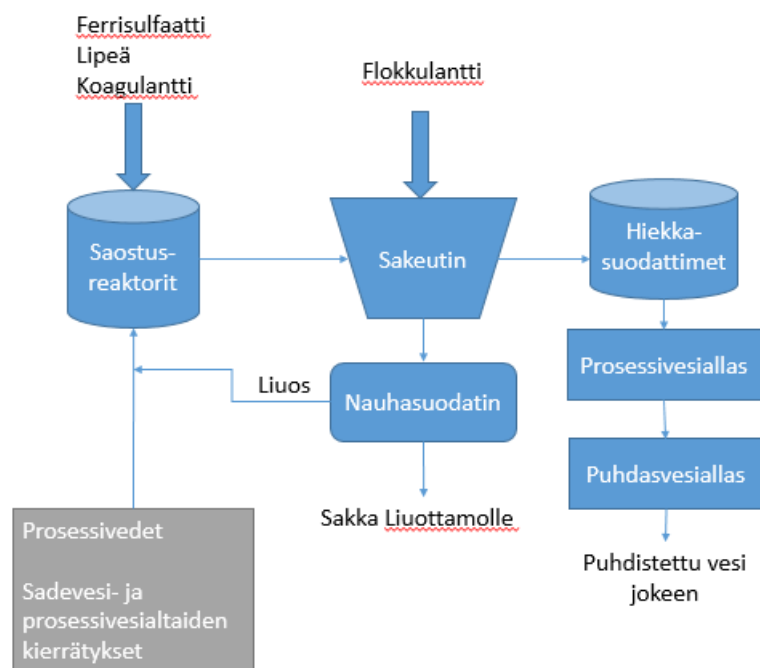
Taulukko 2 Jätevesijakeiden tarkastelu. (Taulukossa – tarkoittaa, että kohde ei ole seurannassa tai seuranta on yhdistetty toisen jakeen kanssa. Taulukkoa laatiessa kalsiumuuton metallisaostuksen suotovesien seurantaa ei ollut vielä määritelty.) (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014)

Jätevesijae	Seuranta	Laatu	Vesimäärä (m <sup>3</sup> /h)
Liuottamon jäähdytysvesi- tornien poistovesi <sup>1)</sup>	jatkuva johtokyky, vrk.kertanäyte	Ni,Cu 1-5 mg/l	20 – 50
Liuottamo, elektrolyysi, haihduttamon tiivistevesiä <sup>2)</sup>	-	talousvesi	<1
Liuottamo, Isu-myllyjen vaihteistoöljyjen jäähdytys- vesiä <sup>1)</sup>	-	jokivesi	<3
Pelkistämön kiteyttämön ja haihduttimen imukoneiden tiivistevedet	jatkuva johtokyky	lauhde, n.150 mg/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
Uuttoliuoksen pesuvesi	2/vk: org, Zn, Ni,Cu, Co	org. 50-500 ppm, Ni,Co,Zn<50 mg/l, pH5	0,3
Nikkeliuuton loppuliuos ja pesuvesi		Ni<1g/l, NH <sub>4</sub> <0,5 g/l, Na, SO <sub>4</sub> < 100 g/l,TOC<15 mg/l, pH 10-13	25 – 35
Koboltin, Kalsiumin ja puhdistuspuunprosessijäte- vedet (ja uuttoliuoksen pesu- vedet 8/2013 alk.)	1/vrk: Ni, Na, Cl, Zn, U 2/vk, TOC	Ni < 100 mg/l Na,Cl < 30 g/l Zn < 100 mg/l U < 20 mg/l TOC < 10 ppm	(8/2013 asti: 15 – 30) 5 – 15
Kalsiumuuton metalli- saostuksen suotovedet	?	?	8/2013 alk: 5 – 20
Kemikaalitehtaan prosessi- jätevedet	-	kemikaalijäämiä	10 – 100
Kemikaalin jäähdytysvesi- tornien poistovesi	-	-	5 – 20

1) Käsitellään Boliden Harjavalta Oy:n jätevedenpuhdistamolla

2) Ensisijaisesti palautetaan prosessiin. Puhdistamolle johdettava jae käsitellään ensisijaisesti yhtiön omalla puhdistamolla ja toissijaisesti Boliden Harjavalta Oy:n jätevedenpuhdistamolla

Kemikaalitehtaalta ja pelkistämöltä kerätyt prosessivedet sekä sadevesi- ja prosessivesialtailla kierrätettävät vedet ohjataan vesienkäsittelyn saostusreaktoriin (Kuva 19). Saostusreaktoreita on kolme sarjassa ja vedet siirtyvät reaktorista toiseen ylivuodon kautta. Reaktoreissa veden pH säädetään tavoitearvoon lipeällä eli natriumhydroksidilla, joka osaltaan myös saostaa metalleja. Saostuneiden metallien laskeutumisen parantamiseksi reaktoreihin ajetaan myös ferrisulfaattia, jonka annostelua lisäämällä, voidaan parantaa vesienkäsittelyn tuloksia. Jos nämä kemikaalit eivät riitä epäpuhtauksien poistamiseen, voidaan reaktoreihin ajaa erillisellä pumpulla koagulanttiliuosta. Koagulanttiliuosta ajetaan saostusreaktoreihin vain tarvittaessa, sen korkean hinnan vuoksi. Reaktoreista vedet johdetaan sakeuttimeen. Sakeuttimessa kiintoaine laskeutuu sakeuttimen pohjalle. Laskeutuksen parantamiseksi sakeuttimeen lisätään flokkulanttiliuosta.



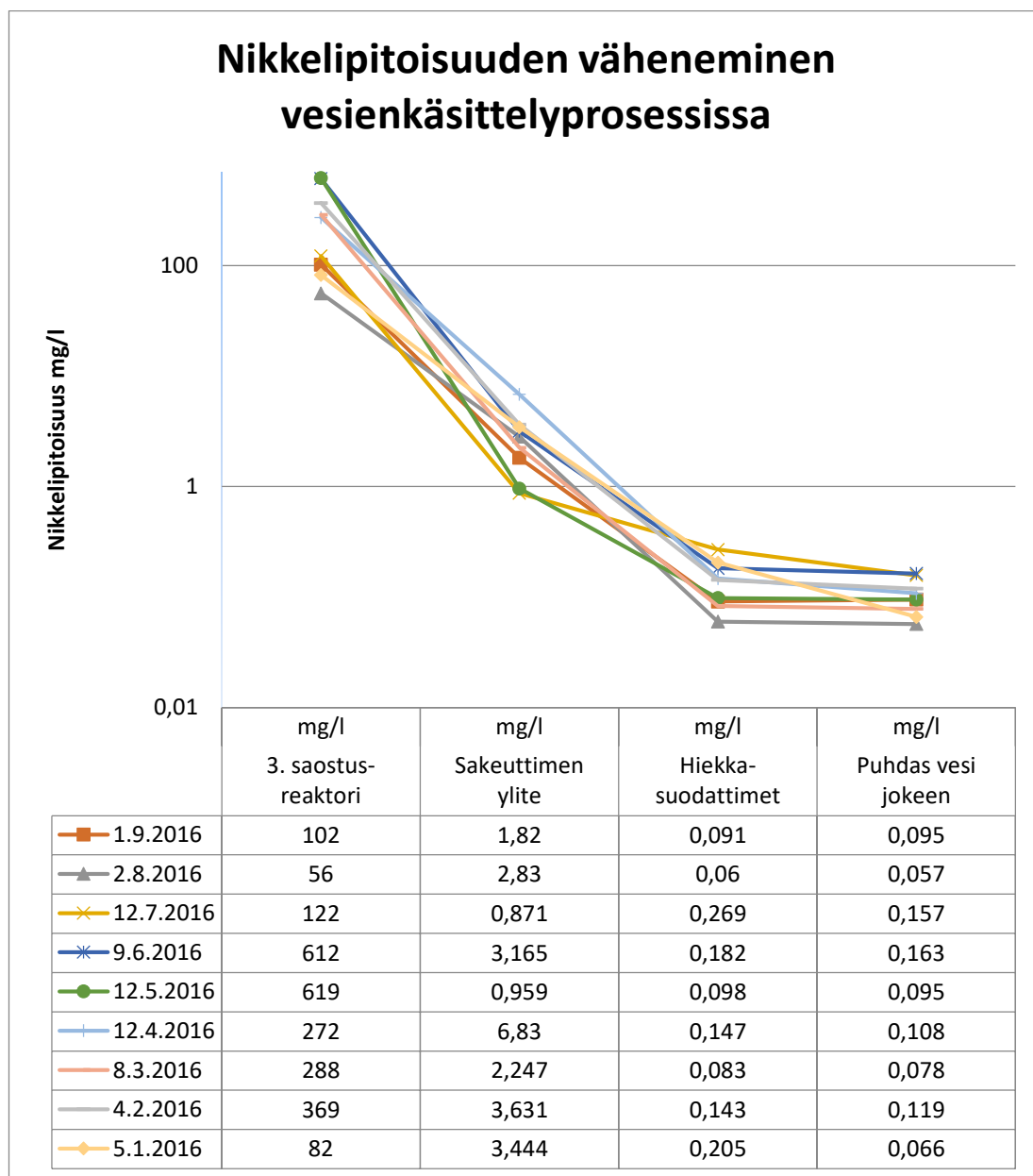
Kuva 19 Kemikaalitehtaan vesienkäsittelyprosessi.

Laskeutunut kiintoaine johdetaan sakkaliuoksena kemikaalitehtaan tuotantorakennuksessa sijaitsevalle nauhasuotimelle. Nauhasuotimella sakkaliuoksesta poistetaan liuos, joka palautetaan vesienkäsittelyyn ja muodostunut sakkakakku pestään puhtaalla vedellä. Nauhasuotimelta sakka irrotetaan kaapimilla ja sakka putoaa pulpperiin. Pulperissa sakka pulpataan ja pumpataan koko tuotantoprosessin alkupäässä sijaitsevalle liuottamolle, jossa vesienkäsittelyn sakka liuotetaan uudelleen käytettäväksi tuotannon raaka-aineena.

Sakeuttimesta prosessoitava vesi siirtyy ylivuodon kautta hiekkasuodattimiin. Hiekkasuodattimissa käsiteltävästä vedestä suodattuu vielä kiintoainepartikkeleita. Hiekkasuodattimien jälkeen vesi johdetaan prosessivesialtaaseen. Vesi johdetaan altaan alkupäähän ja pumpataan eteenpäin loppupäästä. Veden siirtyessä altaassa, kiintoainetta laskeutuu vielä altaan pohjalle. Prosessivesialtaasta vesi siirtyy puhdasvesialtaaseen, josta se pumpataan epäpuhtauksien analyysien salliessa tasaisena säädeltävänä virtauksena Kokemäenjokeen.

Tehtaan asettama oma sisäinen raja jokeen laskettavan veden nikkelipitoisuudelle on 0,3 mg/l. Normaalitylanteessa vesienkäsittely-prosessi toimii tehokkaasti ja jokeen laskettavan puhdistetun veden nikkelipitoisuus alittaa asetetun raja-arvon selkeästi. Tehokkuutta voidaan havainnollistaa kuvan 20 avulla, jossa on esiteltyä sattumanvaraisesti valittujen päivien vesienkäsittelystä otettujen näytteiden analyysit. Taulukon kuvaaja etenee vasemmalta oikealle vesienkäsittelyssä tapahtuvien prosessien mukaan.

Kuva 20 Esimerkkejä nikkelipitoisuuden vähenemisestä Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyprosessissa.



Jätevesien raskasmetallien pitoisuuksia seurataan tarkasti useita kertoja vuorokauden aikana ja lisäksi poistuvasta jätevedestä otetaan automaattinen 200 ml osanäyte neljä kertaa tunnissa, jotka yhdistyvät vuorokauden keruunäytteeksi. Tämän kerran vuorokaudessa analysoidun keruunäytteen raskasmetallien määrää verrataan vuorokauden aikana poistuneeseen jäteveden määrään ja tuloksena saadaan tietoa siitä, kuinka paljon raskasmetalleja on ympäristöön poistunut vuorokauden aikana. Viranomaisten asettamassa ympäristöluvassa on määritetty luparajat Kokemäenjokeen poistuvien raskasmetallien määriksi.

Tehtaan asettamat omat sisäiset raja-arvot poistuvan jäteveden raskasmetallien arvoille ovat asetettu huomattavasti viranomaisten asettamia raja-arvoja pienemmiksi. Jos poistuvien jätevesien raskasmetallien määrissä analysoidaan olevan raja-arvojen ylityksiä, keskeytetään jätevesien poisto jokeen. Prosessoitujen jätevesien annetaan kertyä prosessivesialtaaseen ja tältä altaalta vesi kierrätetään takaisin vesienkäsittelyprosessiin niin kauan, että jokeen poistettavan jäteveden raskasmetalli-pitoisuudet ovat tehtaan asettamien lupa-rajojen alapuolella.

Prosessivesialtaan rinnalla on sadevesiallas, johon osasta tehdasaluetta kerätään kaikki asfaltoitujen alueiden sadevedet. Prosessivesialtaan täyttyessä voidaan sadevesiallasta käyttää vara-altaana ja kierrättää sitä kautta prosessivesiä uudelleen käsiteltäväksi vesienkäsittelyyn. Suuri sademäärä nostaa kuitenkin sadevesialtaan pintaa reilusti, joten tällaisissa tilanteissa sadevesialtaan vara-altaana käytettävä tilavuus pienenee huomattavasti. Tehtaan jätevettä tuottavat prosessit täytyisi ajaa alas, jos altaisiin ei mahtuisi kerättäväksi ja kierrätettäväksi enempää jätevettä. Altaiden tilavuus on kyennyt nykyisillä tuotantomäärillä kattamaan erikoistilanteet niin, ettei tehtaan prosesseja ole täytynyt ajaa alas. Tulevaisuudessa tehtaan tuotantomäärä kasvaa, joka lisää samalla jätevesien määrää, asettaa haasteita myös altaiden riittävyydelle erikoistilanteissa. Tutkimuksessa tutkittavan kemikaalin toivottiin parantavan jätevedenkäsittelyn tuloksia sekä tilanteissa, joissa jätevettä täytyy kierrättää uudelleen vesienkäsittelyn kautta vaaditun puhtauden saavuttamiseksi, nopeuttavan jäteveden puhdistusta tarpeeksi puhtaaksi jokeen ajettavaksi. Tutkimuksesta kerrotaan tarkemmin seuraavassa kappaleessa.



## 6 TUTKIMUSMENETELMÄT

### 6.1 Tutkimusstrategia

Tutkimus oli empiirinen tutkimus, jossa käytettiin laadullista tutkimusotetta eli kvalitatiivista tutkimusta. Tähän menetelmäsuuntaukseen sisältyy kevyttä statistiikkaa. Laadullisessa tutkimuksessa pyritään ymmärtämään kohteen laatua, ominaisuuksia ja merkityksiä kokonaisvaltaisesti. (Jyväskylän yliopisto, 2014) Tutkimuksen kokeellisessa osan laboratoriokokeiden tuloksia käytettiin todentamaan menetelmän toimivuutta.

Tutkimuksen lähestymistapa oli tapaustutkimus. Tapaustutkimuksessa keskitytään vain yhteen rajattuun kokonaisuuteen tai yksikköön. Valitusta tapauksesta pyritään tuottamaan intensiivistä ja yksityiskohtaista tietoa. Tapaustutkimuksessa ei pyritä yleistettävyyteen, mutta pyritään ymmärtämään ja tulkitsemaan syvällisesti yksittäisiä tapauksia niiden erityisessä kontekstissa. Näin tapaustutkimuksella haetaan tietoa ilmiöön liittyvän toiminnon dynamiikasta, prosesseista, mekanismeista ja sisäisistä lainalaisuuksista siten, että tutkimuksen tuloksilla voidaan olettaa olevan jonkinlaista yleistettävyyttä tai siirrettävyyttä. (Jyväskylän yliopisto, 2014). Työssä keskityttiin raskasmetallien poistoon teollisuuden jätevesistä ja tutkittavan ilmiön vaikutuksiin ympäristöterveyden kannalta. Työn kokeellisessa osassa keskityttiin tutkittavan apuaineen soveltuvuuteen yrityksen kyseiseen jätevesi-prosessiin. Ilmiötä pyrittiin ymmärtämään ja tulkitsemaan kokonaisvaltaisesti.

## 6.2 Tutkimuksen kokeellinen osuus

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin Trimerkapto-s-triatsiini (TMT15®) -kemikaalin lisäyksen vaikutuksia Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn raskasmetallien poistoon laboratoriokokeita tekemällä. Ennen apuaineen lisäämistä otettiin 0-näyte, josta analysoitiin raskasmetallipitoisuudet. Apuaineen lisäyksen jälkeen otettiin 1-näyte, jonka raskasmetallipitoisuuksien analyysituloksia verrattiin 0-näytteen tuloksiin. Kokeet järjestettiin siten, että jokaisessa erillisessä kokeessa muutettiin vain yhtä tekijää kerrallaan. Muuttujia olivat näytteiden raskasmetallipitoisuudet, lämpötila, pH ja lisättävän lisäaineen määrä. Tutkimuksen tuloksia tarkastelemalla selvitettiin, minkälaisia vaikutuksia lisäaineen lisäyksellä/lisäyksen määrällä oli näytteiden raskasmetallipitoisuuksiin.

Koejärjestelyssä tehtiin saostuskokeita ja analysoitiin näytteet systemaattisesti erilaisilla tutkittavan kemikaalin pitoisuuksilla, pH-arvoilla ja lämpötiloilla. Tutkimuksessa käytettiin vesinäytteitä, jotka oli otettu prosessista jätevedenkäsittely-prosessin loppuvaiheesta. Lisäksi koejärjestelyitä varten valmistettiin synteettisiä liuoksia lisäämällä vesiliuokseen normaalisti jätevesistä analysoituja määriä enemmän Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vedenpuhdistusprosessissa esiintyviä metalleja. Näin saatiin koenäytteissä näkymään selkeämpiä eroavaisuuksia näytteiden välillä. Ennen kokeiden aloitusta varmistettiin titraamalla tutkimuksessa käytettävän kemikaalin todellinen pitoisuus, jotta kokeiden tulokset olivat edustavia.

Opinnäytetyön laboratoriokokeissa käytettiin käsiteltävänä näytteenä sakeuttimen ylitettä, joka todellisessa prosessissa suodatetaan ja pumpataan sen jälkeen prosessivesialtaan kautta jokeen. Laboratoriokokeiden näytteet analysoitiin ICP-OES-laitteella samaan tapaan kuin todelliset jokeen pumpattavan veden -näytteet. Kokeiden tuloksia varten näytteistä tarvittiin vain alkuaine-analyysit, joten kokeiden näytteille ei suoritettu typpi-analyyseja tai tehty orgaaninen kokonaishiili TOC (Total Organic Carbon) -analyyseja.

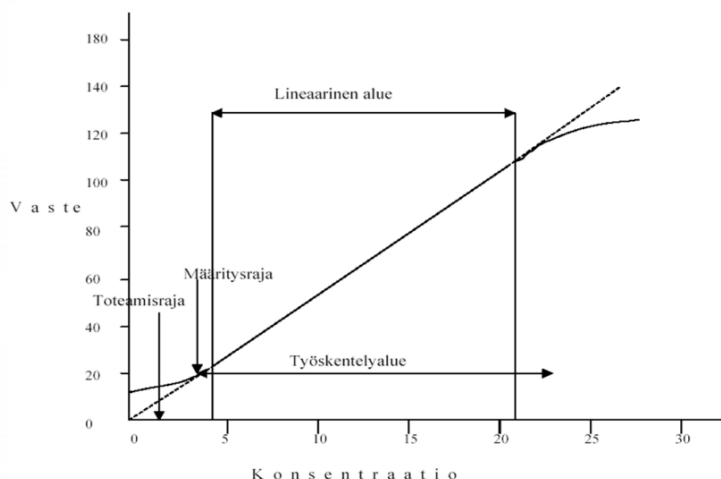
Työn kokeellisen osuuden näytteet analysoitiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n laboratoriossa. Yrityksen laboratoriota ei ole akkreditoitu, mutta laboratorio osallistuu vertailumittauksiin Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) sekä Kokemäenjoen vesien vesistönsuojeluyhdistyksen (KVVY) kanssa. Akkreditointi tarkoittaa ulkopuolisen virallisen tahon antamaa muodollista tunnustusta siitä, että laboratorio käyttää riittävää laadunhallintajärjestelmää ja voi suorittaa akkreditoinnin laajuuteen kuuluvia tehtäviä asianmukaisella tavalla. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Vertailumittauksiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy osallistuu siten, että jokaista yrityksen laboratoriossa mitattavaa ominaisuutta vertaillaan vertailumittauksissa vähintään kerran vuodessa. Vertailumittauksia tehdään myös Kokemäenjoen vesien vesistönsuojeluyhdistyksen (KVVY) laboratoriossa Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n laboratoriossa tehtävästä jokeen pumpattavan veden kuukausittaisesta keruunäytteestä. Vertailuanalyysien avulla seurataan ensisijaisesti yrityksen ja KVVY:n uraanianalyysien vertailukelpoisuutta, mutta vertailua tehdään samalla myös muiden analyyttien eli näytteessä esiintyvien metallien, kuten esimerkiksi nikkelin, kuparin ja koboltin osalta. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n ympäristöluvassa on määrätty käytettävän analytiikan määritysrajoista tärkeimpien analysoitavien metallien ja puolimetallien osalta. Tämä vaatimus on yhteneväinen Suomen ympäristökeskuksen julkaiseman oppaan kanssa ja käytännössä edellyttää ICP-MS analyysimenetelmän käyttöönottoa ja ulkopuolista laboratoriota. Laboratorioanalyysissä analyysimenetelmän tulee olla sellainen, että menetelmän määritysraja (LOQ) on riittävän alhainen kokonaiskuormituksen kannalta oleellisten pitoisuuksien määrittämiseksi. Määritysrajalla (LOQ) tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti määrittää lukuarvo tutkittavan yhdisteen pitoisuudelle. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Yrityksen ympäristöluvassa kerrotaan, että tyypillisesti määritysrajan LOQ (Limit of Quantification) -arvon mittausepävarmuus on 10 %. Toteamisrajalla (limit of detection) tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti todeta, sisältääkö näyte tutkittavaa yhdistettä vai ei (Kuva 21). LOD (Limit of Detection) -arvon mittausepävarmuus on tyypillisesti 100 %. Tyypillisesti käytettävien laitetekniikkojen mittausepävarmuuden ovat n. 1 % tasolla mitattaessa tasoa, jossa ollaan selkeästi ns.

”hyvällä kalibrointialueella”. LOD (Limit of Detection) -arvot perustuvat määrittelmään, että havainnointirajan konsentraatio CLOD lasketaan lisäämällä nollan mittaustulokseen 3 kertaa nollamittauksen keskihajonta. Määrittelyraja LOQ taas määritetään lisäämällä nollan mittaustulokseen 10 kertaa nollamittauksen keskihajonta. Tulosten virhemarginaali riippuu voimakkaasti mitattavan pitoisuuden suuruudesta. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).



Kuva 21 Toteamis- ja määrittelyssraja (Näykki, 2014).

Normaalisti jokeen pumpattavan veden -näytteen analysointiin käytetään kolmea laitetekniikkaa. Alkuaineet tyypeä lukuun ottamatta mitataan ICP-OES (Spectro Arcos) -laitteilla. Typpianalyysi suoritetaan Gerhard Vapodest 50D -laitteella ja TOC -analyysi Shimadzu TOC-VCPH -laitteella. Jokeen menevien analysoitavien komponenttien mittausepävarmuus lasketaan kokonaisepävarmuutena, jossa huomioidaan virtausmittarin mittausepävarmuus sekä laboratorion analyysin mittausepävarmuus. Viranomaisille ilmoitettu mittausepävarmuuslaskenta perustuu Eurachemin antamaan ohjeistukseen (EURACHEM / CITAC Guide CG 4 ”Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”). Tämän mukaan kokonaismittausepävarmuus määritellään seuraavasti:

$$u_c(y(p, q, \dots)) = k \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (1)$$

missä,

$u(p)$  on komponentin  $p$  mittausepävarmuus  
 $u(q)$  on komponentin  $q$  mittausepävarmuus  
 $k$  on laajennetun mittausepävarmuuden kerroin (95 % mittausepävarmuudella suurella mittausjoukolla kerroin on 2)

Virtausmittarin epävarmuus perustuu toimittajan ilmoittamaan mittausepävarmuuteen, joka on 2. Analyysien mittausepävarmuuden arvio suoritetaan vuosittain laboratorion toimesta. Analyysien mittausepävarmuus riippuu voimakkaasti esiintyneistä pitoisuuksista. Yleistäen voidaan sanoa, että mitä lähempänä pitoisuus on määritysrajaa, sen suurempi mittausepävarmuus. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014).

Työhön kuului taustatiedon hankinta, laboratoriokokeiden ohjeistus ja valvonta sekä tulosten käsittely ja analysointi. Koesuunnitelmaa tarkennettiin laboratoriotutkimuksen edetessä, kun nähtiin miten kemikaali laboratoriotutkimuksessa käyttäytyi ja minäkalaisia analyysituloksia kokeista saatiin. Laboratoriokokeet tehtiin tutkimuslaborantien toimesta. Laboratoriokokeita toteutettiin tutkimuslaboratoriossa puolen vuoden ajan osa-aikaisesti ja tutkimus- ja kehitysosasto varasi siihen yhden tutkimuslaborantin käyttöönsä. Tutkimuksen tuloksien toivottiin olevan sellaisia, että jatkotoimenpiteenä olisi voitu tehdä koeajo tutkittavalla aineella todellisessa mittakaavassa kemikaalitehtaan jätevesienkäsittelyssä. Työn oli tarkoitus johtaa jatkotoimenpiteisiin, jotka olisivat voineet vähentää yrityksen raskasmetallipäästöjä ja näin osaltaan tukea yrityksen kestävästä kehitystä ja toiminnan kehittymistä sekä tuotannon jatkuvuutta.

### 6.3 Aineistonhankintamenetelmät

Aineistonhankintamenetelmillä tarkoitetaan periaatteita ja tapoja, joilla tutkimuksen empiirinen ja teoreettinen aineisto kootaan tutkijan käyttöön. Tutkimuksen aineistoina voidaan käyttää monenlaista aineistoa ja aineiston valintaan vaikuttaa miten aineistoa on tarkoitus tutkimuksessa hyödyntää. (Jyväskylän yliopisto, 2014).

Opinnäytetyössä käytettiin sekä valmiita että tuotettuja dokumentteja. Valmiita dokumentteja hankittiin kirjallisuuskehykseen erinäisistä lähteistä ottaen huomioon lähteen eettisyys, konteksti ja luotettavuus. Laboratoriokokeita tekemällä tuotettiin dokumentteja opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa tutkittavasta ilmiöstä eli apuaineen lisäyksen vaikutuksesta raskasmetallien poistoon teollisuuden jätevesistä.

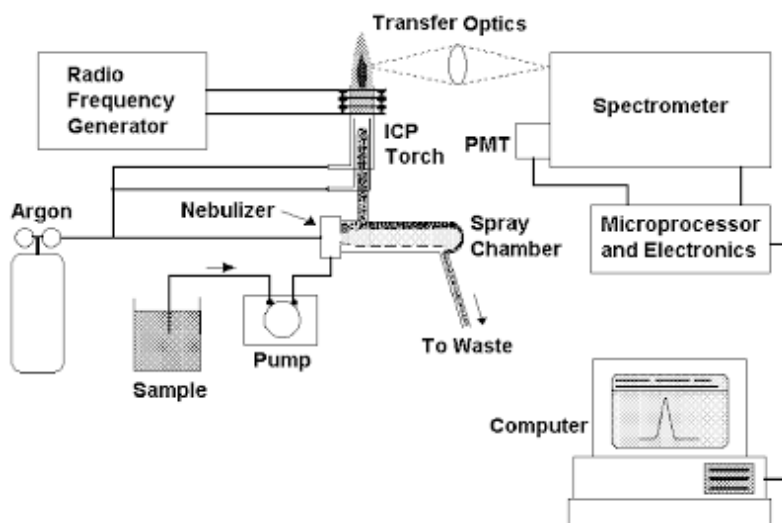
Laboratoriokokeissa näyte laitettiin dekanterilasiin ja lämmitettiin lämpölevyllä haluttuun lämpötilaan. Tämän jälkeen näytteestä mitattiin pH ja säädettiin se haluttuun arvoon käyttäen joko NaOH tai H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Näytteestä otettiin 0-näyte, jonka jälkeen siihen lisättiin haluttu määrä TMT15®-kemikaalia ja annettiin sekoittua magneettisekoitinta käyttäen 30 minuuttia. Sekoituksen jälkeen näyte suodatettiin ja suodoksesta otettiin 1-näyte. Lopuksi 0-näytteestä ja 1-näytteestä analysoitiin ICP-OES-laitteella metallipitoisuudet.

Laboratoriossa suoritettujen kokeiden analyysitulokset kirjattiin selkeästi, kattavasti ja systemaattisesti taulukko-ohjelmaan. Laboratoriokokeita varten kirjattiin koesuunnitelmaa sitä mukaan, kun seuraavista koejärjestelyistä sovittiin. Tutkimuslaborantit noudattivat tätä koesuunnitelmaa. Työn laboratoriokokeet suoritettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n toiveesta ja yrityksen edustaja Arja Oja seurasi ja ohjeisti kokeiden edistymistä. Koesuunnitelma ja kokeiden tulokset kirjattiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n omaan tietokantaan eikä niitä anneta ulkopuolisille tahoille. Työ on kokonaan julkinen, joten kokeiden tulokset esitettiin yleistäen tai koodauksen avulla.

Työn kokeellisen osuuden näytteet analysoitiin induktiivisesti kytketyllä optisella emissiospektrometri (ICP-OES) -laitteella. ICP-OES-laitteella saadaan näytteistä analysoitua alkuaine-pitoisuudet tyyppä lukuun ottamatta. Kokeet noudattivat Water Quality Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical

Emission Spectrometry (ICP-OES) SFS EN-ISO 11885:2009-standardia. Standardi on eurooppalainen standardi EN (European Standard) ja kansainvälinen standardi ISO (the International Organization for Standardization), joka on vahvistettu myös suomalaiseksi kansalliseksi standardiksi SFS (Suomen Standardisoimisliitto). (Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, 2016).

ICP-OES-menetelmä (Kuva 22) perustuu valon emission laskemiseen optisella spektroskoopi tekniikalla. Tutkittavan näytteen ja OES-laitteen elektrodin välille synnytetään valokaari eli plasma. Näyte syötetään sumutuskaasun mukana paljon energiaa sisältävään valokaarikanavaan, jolloin näytteen atomit virittyvät. Viritystilan purkautuessa näytteen atomit emittoivat kullekin atomille ominaista emissiota ja laite pystyy mittaamaan emissiot optisella alueella. Laitteen monokromaattori jakaa emittoituvan säteilyn spektriin. Spektriviivojen aallonpitoisuuksien perusteella voidaan tunnistaa säteilyä emittoiva alkuaine. Alkuaineen pitoisuus voidaan määrittää laitteella, kun analyttipitoisuus on suoraan verrannollinen emissiointensiteetin voimakkuuteen. (Kumat, 2015).



Kuva 22 ICP-OES-menetelmä (Kumat, 2015).

#### 6.4 Aineistolähtöinen analysointi

Työ oli laadullinen tutkimus, jossa pyritään ymmärtämään, selittämään ja tulkitsemaan tutkittavaa ilmiötä. Ilmiöstä pyritään saamaan kokonaisvaltainen ja syvempi käsitys sekä ymmärtämään sen merkitys ja tarkoitus. (Kajaanin ammattikorkeakoulu, 2016). Työssä perehdyttiin raskasmetallien poistoon teollisuuden jätevesistä käyttämällä valmiita tekstiaineistoja ja tutkimalla laboratoriomittakaavassa uuden apuaineen käytön vaikutusta raskasmetallien poistoon.

Aineistolähtöisessä analysoinnissa pyritään saamaan vastauksia tutkimustehtävään ja erottamaan aineistosta olennainen. Laadullinen analyysi alkaa jo sen keruuvaiheessa. Tutkija tekee havaintoja tutkittavasta materiaalista ja konteksteista, joissa se esiintyy. Tutkimuksen tuloksia arvioidessa, tutkittavaa ilmiötä tarkastellaan kirjallisuuskehiksen avulla. (Kajaanin ammattikorkeakoulu, 2016).



## 6.5 Metodologian arviointikriteerit

Opinnäytetyön laatua arvioidaan yleensä reliabiliteetin, validiteetin ja eettisen tarkastelun avulla. Lisäksi pohditaan tutkimuksen suunnittelussa riskianalyysin laatimista. Laadullista tutkimusmenetelmää käytettäessä reliabiliteetti on keskeinen tutkimuksen arvon mittari.

### **Reliabiliteetti**

Reliabiliteetti tarkoittaa tutkimuksessa käytetyn menetelmän luotettavuutta ja kykyä antaa ei-sattumanvaraisia tuloksia. Mitä todennäköisimmin samalla tavalla kerätty ja samalla tavalla analysoitu uusi data antaisi nyt saadut tulokset, sitä parempi on tutkimuksen reliabiliteetti. Reliabiliteetti voi olla hyvä, vaikka menetelmä antaisi vinoutuneen tuloksen, jos se antaa samalla tavoin vinoutuneen tuloksen jokaisella toistokerralla. Jos otoskoko on hyvin pieni tai kato on suuri, ovat tulokset sattumanvaraisia. Jos otos ei ole kattava, ei se anna tietoa koko perusjoukosta vaan jokin tietty ryhmä voi olla ylliedustettuna. (Vilpas, 2013).

Yrityksen ympäristöluvassa määrätään, että mittaukset, kalibroinnit ja analyysit tulee suorittaa standardimenetelmien (CEN, ISO tai vastaavan tasoinen yleisesti käytössä oleva menetelmä) mukaisesti. Standardimenetelmistä poikkeavien menetelmien käyttö tulee olla hyväksytty tarkkailuohjelmassa. Mittauksista, kalibroinneista, näytteenotosta ja analyysistä pidettiin yksityiskohtaista kirjanpitoa, johon tuli liittää kunakin mittauksen tulokset ja muut mittauksista tai toimenpidettä koskevat olennaiset tiedot. (Aluehallintavirasto Etelä-Suomi, 2014). Työn kokeellisen osuuden laboratoriokokeet pyrittiin tekemään mahdollisimman tarkasti, luotettavasti ja johdonmukaisesti yrityksen käyttämiä standardeja noudattaen.

### **Validiteetti**

Validiteetilla tarkoitetaan tulosten pätevyyttä. Sen avulla ilmaistaan, mitataanko ja tarkastellaanko sitä ilmiötä, jota sanottiin mitattavan. Validiteettia voidaan tarkastella sisäisenä ja ulkoisena validiteettina. (Vilpas, 2013).

Sisäisen validiteetin voi vielä jaotella esimerkiksi käsitevaliditeettiin ja menetelmän validiteettiin. Tutkimus on sisäisesti pätevä, kun tutkimustulokset osoitetaan olevan perustellusti kyseisen tutkimusprosessin tulos ja kun tuloksiin ei ole vaikuttanut satunnaiset tai epäolennaiset tekijät. Sisäisesti validi tutkimus vastaa tutkimusongelmaan, tutkimuskysymyksiin ja tutkimuksessa on tehty kaikki, mitä on luvattukin tehdä. Arviointi kohdistuu tutkimuksessa valittuun teoreettiseen viitekehykseen, määriteltyihin käsitteisiin, aineiston keräämisen tapaan, aineiston keräämisessä käytettyihin kysymyksiin, tutkimiseen, tulkintaan, päättelyyn ja tuloksiin. (Vilpas, 2013).

Ulkoinen validiteetti mittaa saatujen tulosten yleistettävyyttä. Ulkoinen validiteetti mittaa, missä määrin työssä saatuja tuloksia voidaan yleistää koskemaan muita tutkitun kohteen kaltaisia kohteita. Minkä tahansa tiedon tai tuotteen tuottamiseen keskittyvää tutkimusta pidetään hyödyllisempänä, jos saatuja tuloksia voidaan soveltaa laajemminkin. (Vilpas, 2013).

### **Eettisyys**

Tutkittavalla asialla/ kehittämiskohteella tulee olla perusteltu ja merkityksellinen ja sillä tulee olla todellinen tarve. Ennen tutkimuksen aloitusta tulee tutkijan perusteellisesti selvittää työstä saatava tieto ja hyöty ja onko työ toteuttamisen arvoinen. Aiheen tulee olla tutkijaa kiinnostava ja hänen kyvyilleen sopiva. Aiheen tulisi olla myös merkityksellinen ja toteutettavissa taloudellisesti käytettävissä olevilla resursseilla sekä kohtuullisessa ajassa. (Kanerva, 2016). Toteutetulle tutkimukselle oli perusteltu ja merkityksellinen tarve, koska Norilsk Nickel Harjavalta Oy:llä on todellinen tarve parantaa tiettyjen raskasmetallien poistoa jätevesistään.

Kaikkea ei voida tutkia, havainnoida tai selvittää, joten aihetta on rajattava. Tutkimusongelma tai kehittämistehtävä tulee rajata siten, että ne ovat mielekkäitä ja sopivia sekä tutkimuksen, että toiminnan näkökulmasta. Tutkimusaihetta voidaan joutua tarkentamaan tai täsmentämään aineistoa kerätessä. (Kanerva, 2016).

Kehittämistoiminta nojautuu aikaisempaan tutkimustietoon, asiasta saatuihin kokemuksiin ja ammattilaisten kokemuksiin ja käytettävien lähteiden luotettavuus ja eettisyys pitää arvioida. Lähdettä arvioidessa on hyvä ottaa huomioon muun muassa läh-

teen ikä, kirjoittajan asiantuntemuus sekä kenelle ja mitä varten tutkimus on tehty. Tutkimuksen aineistonkeruussa ja seurantatiedoissa täytyy ottaa huomioon muiden tutkijoiden työ ja antaa niille kuuluva arvo. Tutkimus tulee suunnitella, toteuttaa ja raportoida ja dokumentoida tieteelliselle tiedolle asetettujen vaatimusten edellyttämällä tavalla. Tutkimusluvut ja tarvittaessa ennakoarviointi tulee hoitaa kuntoon. Tutkimushankkeessa tulee sopia kaikkien osapuolten vastuut, velvollisuudet, oikeudet, aineiston säilytys sekä käyttöoikeudet. (Kanerva, 2016).

Aineiston analysointi, tulkinta ja johtopäätökset on tehtävä huolellisesti, luotettavasti ja rehellisesti. Tutkimuksessa ei saa loukata hyvää tieteellistä käytäntöä. Loukkauksia ovat esimerkiksi vilppi, piittaamattomuus, tiedeyhteisön harhauttaminen, väärrien tietojen ja/tai tutkimustulosten levittäminen. Vilpin eri muotoja ovat sepittäminen, vääristely, luvaton lainaaminen ja anastaminen. Tutkimusta suorittaessa törkeitä laiminlyöntejä ja holtittomuutta ovat muiden tutkijoiden osuuden vähättely ja puutteellinen viittauskäytäntö, tutkimustulosten puutteellinen kirjaaminen ja säilyttäminen, samojen tuloksien julkaiseminen uusina ja tiedeyhteisön johtaminen muulla tavalla harhaan oman tutkimustyön suhteen. Tutkimustuloksia ei saa vääristellä muuttamalla tai valikoimalla niitä. (Kanerva, 2016).

Rehellisesti, asiallisesti, perustellusti ja huolellisesti raportoidut tulokset ovat eettisesti kestävän tutkimus- ja kehitystoiminnan oleellinen osa. Tutkijan eettinen velvollisuus on raportoida tutkimustulokset mahdollisimman rehellisesti ja tarkasti, mutta samaan aikaan suojella tutkittavia. Tutkimuksen raportoinnissa on tuotava esiin, miten tutkimus on suoritettu ja miten esitetyt tulokset on saatu, pelkkä tulosten raportointi ei siis riitä. (Kanerva, 2016).

Seuraavassa kappaleessa käsitellään työn kokeellista osaa, jossa tutkittiin apuaineen vaikutus raskasmetallien saostumiseen. Tutkimuslaboratoriossa suoritettiin 10 saostuskoetta. Muuttujina kokeissa olivat näytteen pH ja lämpötila sekä siinä olevat metallit ja niiden pitoisuudet.

## 7 APUAINEEN VAIKUTUS RASKASMETALLIEN SAOSTUMI- SEEN

### 7.1 Apuaineen pitoisuuden määrittäminen

Ennen varsinaisten saostuskokeiden aloitusta varmistettiin, että kokeissa apuaineena käytettävän TMT15®-kemikaalin todellinen pitoisuus vastaa oletettua 15 % -pitoisuutta. Todellinen pitoisuus määritettiin potentiometrisellä titrauksella käyttäen 0,5 mol/l rikkihappoa (Kuva 23) valmistajan ohjeen mukaan (Liite 1).



Kuva 23 TMT15®-kemikaalin potentiometrinen titraus.

Titrauksen aikana mitattiin pH-mittarilla pH-arvoja ja piirrettiin tuloksista kaaviokuva (Kuva 24). Titrauskäyrästä saatiin tulokseksi kolme käännöskohtaa, jotka vastaavat kolmea tarvittavaa hapon ekvivalenttikohtaa, joissa  $\text{TMT-Na}_3$  muuttuu niin sanottuun H-muotoon. Pitoisuuden määrittämisessä seuraavalla kaavalla käytetään titrauskäyrän ensimmäistä ja kolmatta käännöskohtaa:

$$\frac{(V_3 - V_1) \times 243,22 \times 0,01}{D} = \% \text{ TMT-Na}_3$$

(2)

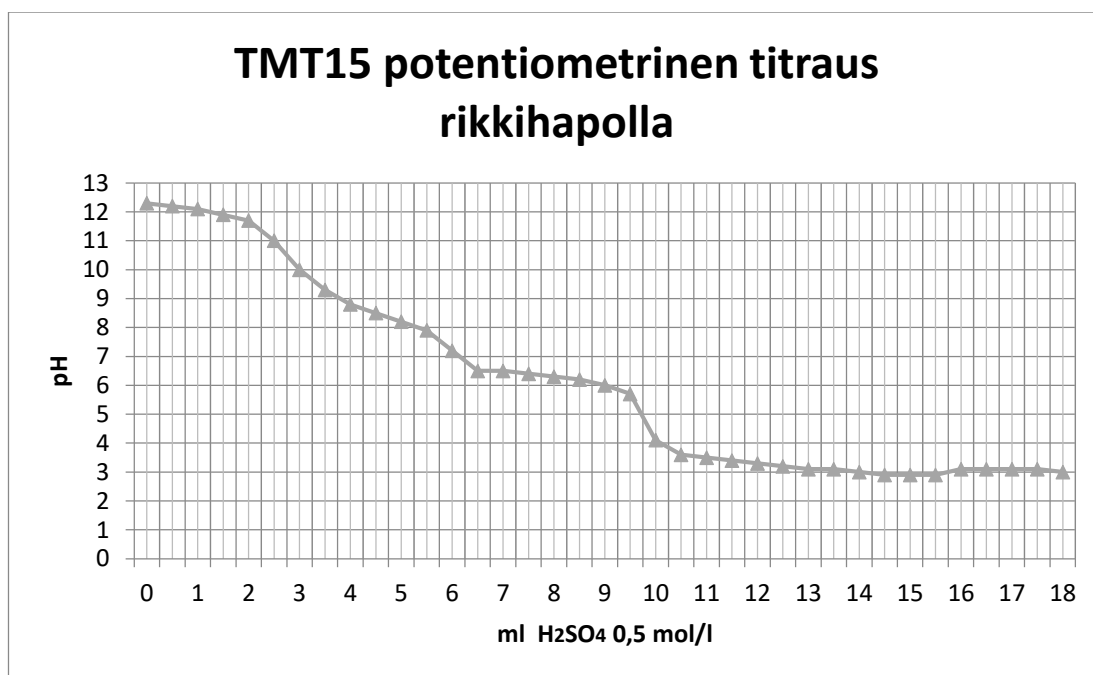
$V_3$  = ml 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3.käännöskohdassa ( pH 4,0)

$V_1$  = ml 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1. Käännöskohta ( pH 10,1)

D = Tiheys ( 1,12g/ml TMT15®)

243,22 = TMT- $\text{Na}_3$  molekyylimassa (g/mol)

0,01 = prosentin laskentakerroin



Kuva 24 TMT15®-kemikaalin pitoisuuden määrittäminen potentiometrisellä titrauksella.

#### Kuvan perusteella:

$V_3 = 10,1$

$V_1 = 3$

#### Pitoisuuden laskennan kaavaksi saatiin:

$$\frac{(10,1 \text{ ml} - 3 \text{ ml}) \times 243,22 \text{ g/mol} \times 0,01}{1,12 \text{ g/mol}} = 15,41841 \% \quad (3)$$

Titrauskokeen tuloksena saatiin, että laboratoriokokeissa käytettävän TMT15®-kemikaalin todellinen pitoisuus on 15,4 %. Työn saostuskokeissa näytteisiin lisättävän TMT15®-kemikaalin annostus laskettiin käyttäen moolisuhdetta 2.

## 7.2 Saostuskokeet

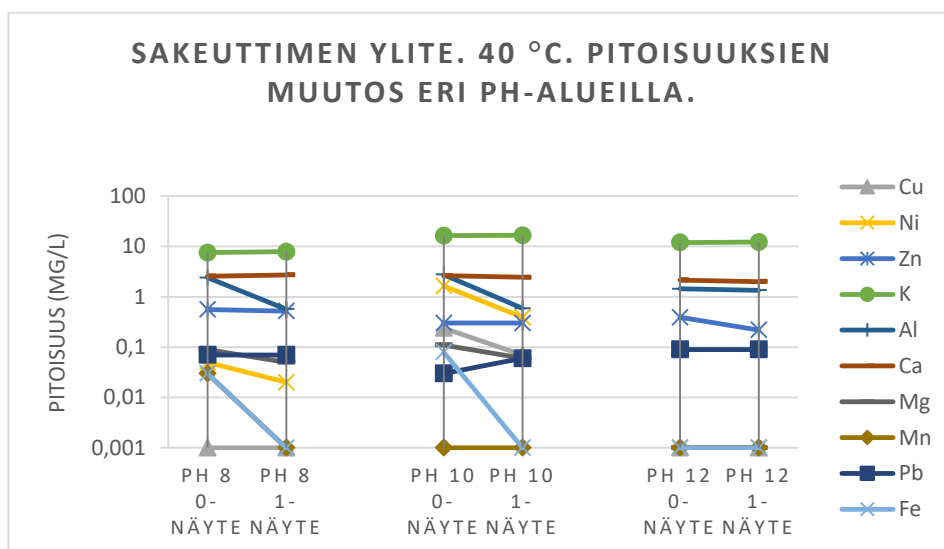
### 7.2.1 Saostuskoe 1 - alkutesti

Ensimmäisessä saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden metallipitoisuuksiin, kun muutetaan näytteen pH:ta tai lämpötilaa (Taulukko 3). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä. Sakeuttimen ylitteessä metallipitoisuudet olivat matalat jo ennen käsittelyä, joten tämän saostuskokeen tulokset ovat vain suuntaa antavia. Saostuskokeen näytteistä otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 25 ml näytteisiin lisättiin 0,75 ml TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyjä näytteitä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.

Taulukko 3 Saostuskokeen 1 näytteiden olosuhteet

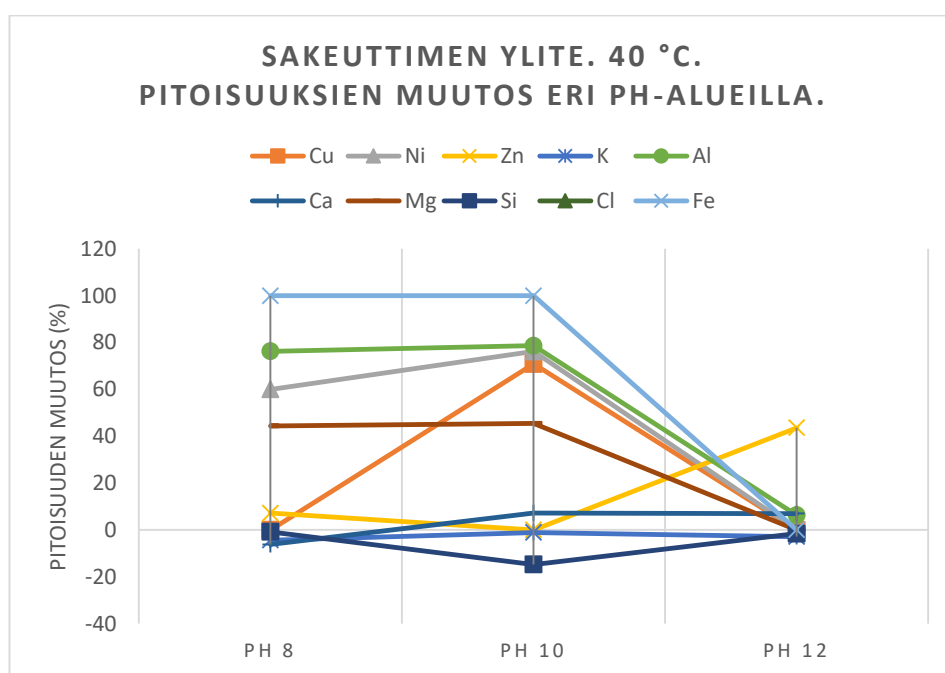
Kokeen nro	Lämpötila °C	pH
Koeajo 1	40	10
Koeajo 2	40	8
Koeajo 3	40	12
Koeajo 4	Huoneenlämpö	10
Koeajo 5	60	10

### pH:n vaikutus metallien poistumiseen:



Kuva 25 pH:n vaikutus metallipitoisuuteen.

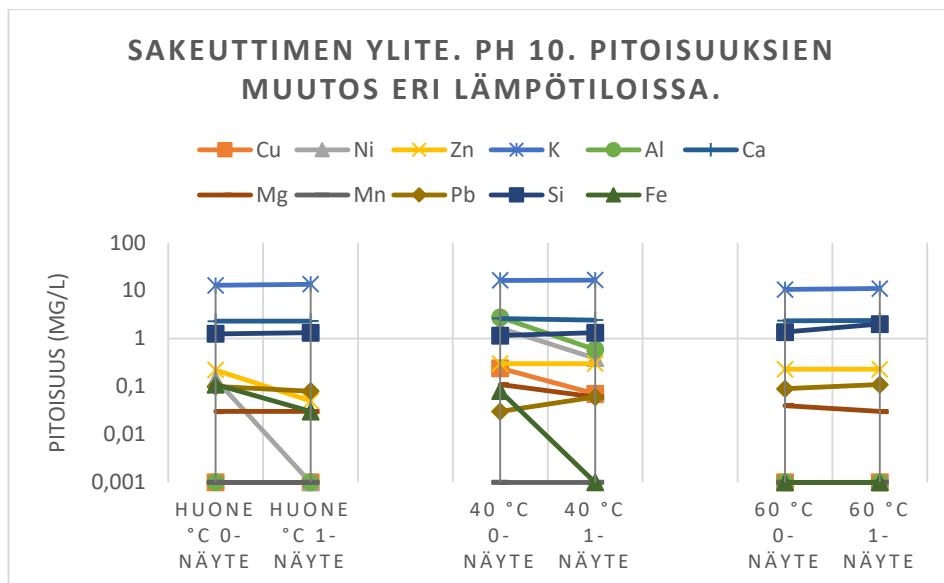
Kuvasta 25 voidaan nähdä, että jo pH:n nostaminen saostaa jotkut metallit kokonaan, mutta joihinkin metalleihin pH:n muutos ei juurikaan vaikuta. Esimerkiksi pH 12:sta ovat nikkeli ja kupari saostuneet jo kokonaan pois, kun taas alumiini-, kalium- ja kalsium-pitoisuudet pysyvät melko samoina pH:sta riippumatta. TMT15®-kemikaalin lisääminen vaikutti metallien saostumiseen merkittävästi vain joidenkin metallien kohdalla. Näitä olivat nikkeli, kupari, lyijy ja sinkki. Esimerkiksi nikkeli saostui TMT15®-kemikaalia lisättäessä pH:ssa 8 60 prosenttisesti ja pH:ssa 10 76,2 prosenttisesti. Kuparia oli vain pH 10 näytteessä, jossa kupari saostui 70,8 prosenttisesti.



Kuva 26 pH:n vaikutus metallien poistumisprosenttiin, kun näytteeseen on lisätty TMT15®-kemikaalia.

Kuvassa 26 pitoisuuden muutos tarkoittaa 0-näytteen ja käsitellyn näytteen välistä metallipitoisuuksien prosentuaalista muutosta. Tuloksiin ja kuvan 26 kuvaajan muotoon vaikuttaa, että pH:ssa 12 ovat jotkut metallit saostuneet jo kokonaan pois käsiteltävästä näytteestä. Tällöin TMT 15®-kemikaalin lisäys ei enää voi saostaa metalleja, joten pitoisuuden muutos on 0 %. Saostuskokeen laboratorioanalyysien mukaan paras metallien pitoisuuden muutos eli metallien saostumisprosentti TMT15®-kemikaalia lisättäessä tapahtui pH:ssa 10.

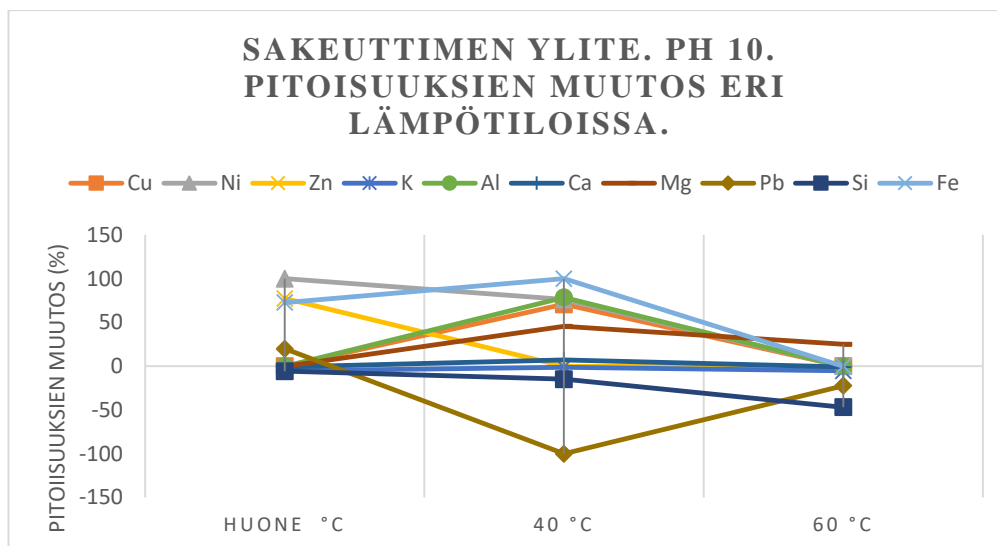
### Lämpötilan vaikutus metallien poistumiseen:



Kuva 27 Lämpötilan vaikutus metallipitoisuuteen.

Kuvasta 27 voidaan nähdä, että myös lämpötilan nostaminen saostaa jotkut metallit kokonaan näytteestä, mutta joidenkin metallien saostumiseen lämpötilan nostaminen ei juurikaan vaikuta. Esimerkiksi nikkeli ja rauta ovat saostuneet jo kokonaan pois lämpötilassa 60 °C, mutta esimerkiksi kalsium-, sinkki- ja kalium-pitoisuudet pysyvät melko samoina lämpötilasta riippumatta. TMT15®-kemikaalin lisääminen vaikutti metallien saostumiseen merkittävästi joidenkin metallien kohdalla. Näitä olivat nikkeli, kupari ja rauta. Esimerkiksi nikkeli saostui TMT15®-kemikaalia lisättäessä huoneenlämpötilassa 100 prosenttisesti lämpötilassa 40 °C 76,2 prosenttisesti. Kuparia oli vain lämpötila 40 °C näytteessä, jossa kupari saostui 70,8 prosenttisesti.





Kuva 28 Lämpötilan vaikutus metallien poistumisprosenttiin, kun näytteeseen on lisätty TMT15®-kemikaalia.

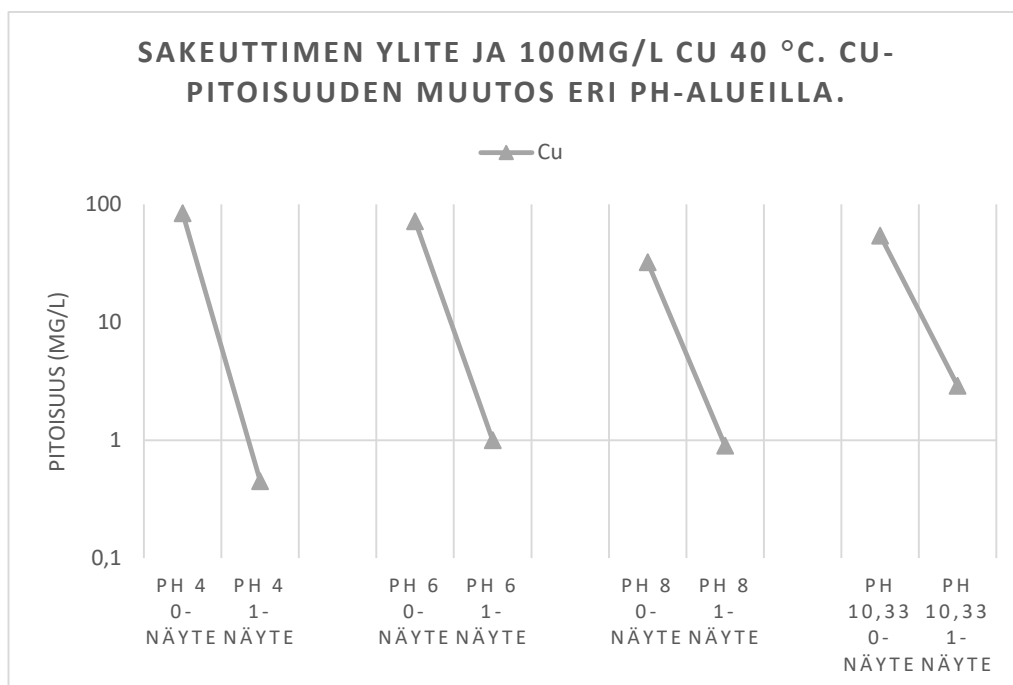
Kuvassa 28 pitoisuuden muutos tarkoittaa 0-näytteen ja käsitellyn näytteen välistä metallipitoisuuksien prosentuaalista muutosta. Tuloksiin ja kuvan 28 kuvaajaan muotoon vaikuttaa, että lämpötilassa 60 °C on suurin osa metalleista saostunut jo kokonaan pois käsiteltävistä näytteestä. Tällöin TMT 15®-kemikaalin lisäys ei enää saosta metalleja, joten pitoisuuden muutos on 0 %. Kuvasta 28 voidaan nähdä, että TMT15®-kemikaalin lisäys vaikutti siten, että esimerkiksi rauta ja mangaani saostuivat paremmin 40 °C kuin huoneenlämmössä. Lämpötilassa 60 °C oli suurin osa metalleista saostunut näytteistä jo pelkän lämpötilan noston saostumista edistävän vaikutuksen vuoksi eikä jäljellä olevissa metallipitoisuuksissa tapahtunut enää muutosta TMT15®-kemikaalia lisättäessä.

### 7.2.2 Saostuskoe 2 – pH:n vaikutus kuparin poistumiseen

Toisessa saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden kuparipitoisuuksiin, kun muutetaan näytteiden pH:ta (Taulukko 4). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon oli lisätty 100 mg/l kuparia. Saostuskokeen näytteistä otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 25 ml näytteisiin lisättiin 0,75 ml TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyjä näytteitä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.

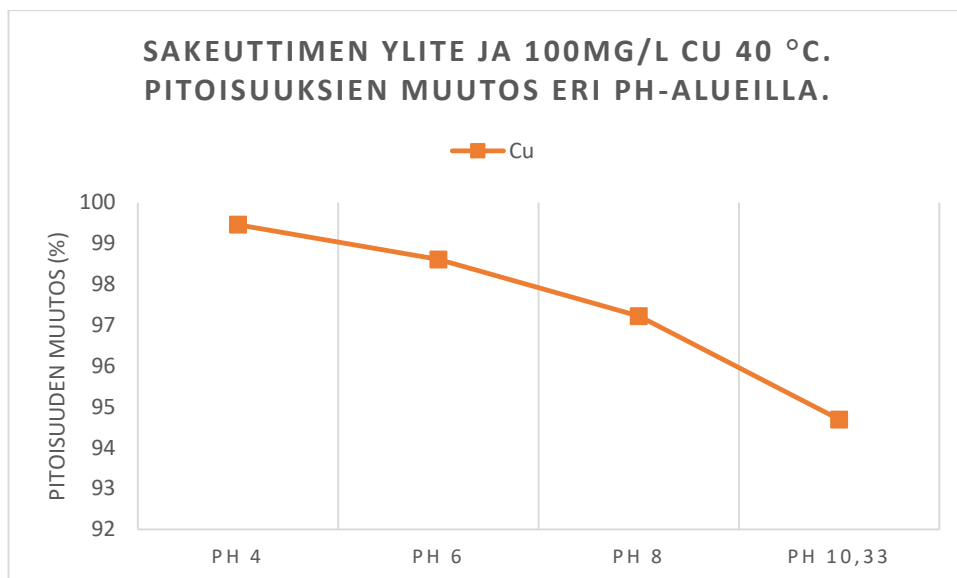
Taulukko 4 Saostuskokeen 2 näytteiden olosuhteet

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH
Koeajo 6	40	4
Koeajo 7	40	6
Koeajo 8	40	8
Koeajo 9	40	10,33



Kuva 29 pH:n vaikutus näytteen kuparipitoisuuteen.

Kuvasta 29 voidaan nähdä, että jo pH:n muutos vaikuttaa näytteiden kuparipitoisuuteen. Kupari saostuu parhaiten pH:ssa 8, ilman TMT15®-kemikaalin lisäystä. Kuitenkin, kun näytteisiin lisättiin TMT15®-kemikaalia, saatiin pH 4:ssa paras saostustulos.



Kuva 30 Kuparipitoisuuden muutos eri pH-alueilla, kun näytteisiin lisätään TMT15®-kemikaalia.

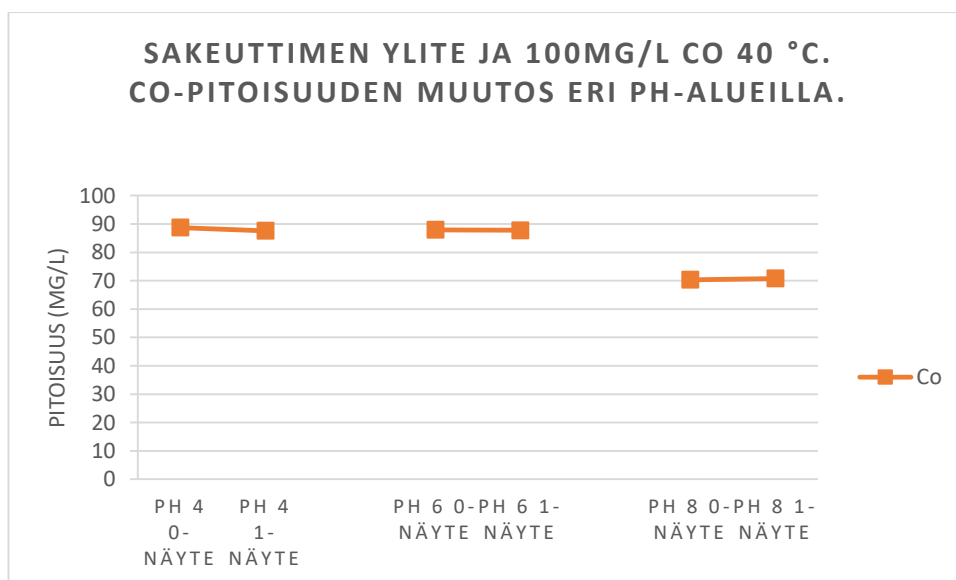
Kuvassa 30 pitoisuuden muutos tarkoittaa 0-näytteen ja käsitellyn näytteen välistä metallipitoisuuksien prosentuaalista muutosta. Kuvasta 30 nähdään, että kun näytteeseen lisättiin TMT15®-kemikaalia, kupari saostui parhaiten matalammassa pH:ssa.

### 7.2.3 Saostuskoe 3 – pH:n vaikutus koboltin poistumiseen

Kolmannessa saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden kobolttipitoisuuksiin, kun muutetaan näytteen pH:ta (Taulukko 5). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon oli lisätty 100 mg/l koboltia. Saostuskokeen näytteistä otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 25 ml näytteisiin lisättiin 0,75 ml TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyjä näytteitä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin. Koeajossa 13 oli koboltia pH:n säädön jälkeen vain 1,8 mg/l, joten koetta ei kannattanut tehdä.

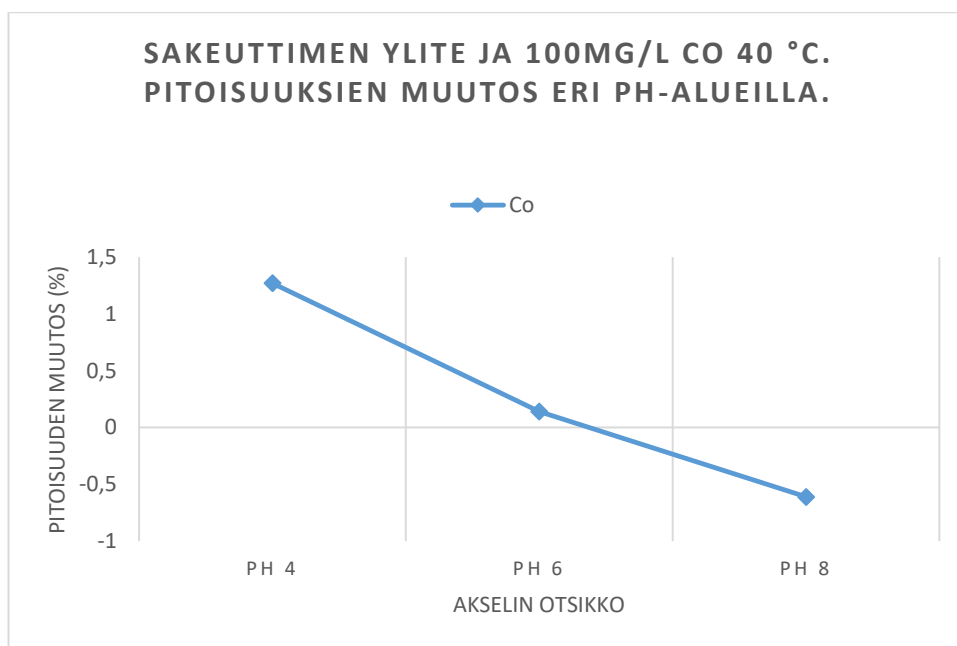
Taulukko 5 Saostuskokeen 3 näytteiden olosuhteet

Kokeen nro	Lämpötila	
	°C	pH
Koeajo 10	40	4
Koeajo 11	40	6
Koeajo 12	40	8
Koeajo 13	40	10,28



Kuva 31 pH:n vaikutus näytteen kobolttipitoisuuteen.

Kuvasta 31 voidaan nähdä, että jo pH:n muutos vaikuttaa hieman näytteiden kobolttipitoisuuteen. Koboltti saostui parhaiten korkeammassa pH:ssa ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä.



Kuva 32 Kobolttipitoisuuden muutos eri pH-alueilla, kun näytteisiin lisätään TMT15®-kemikaalia.

Kuvassa 32 pitoisuuden muutos tarkoittaa 0-näytteen ja käsitellyn näytteen välistä metallipitoisuuksien prosentuaalista muutosta. Kuvasta 32 voidaan nähdä, että pH:n noustessa saostumistulos pienenee johdonmukaisesti, mutta muutos on todella minimaalinen. Voidaan todeta, että koboltin kohdalla TMT15®-kemikaalin lisäyksellä ei ollut merkittäviä vaikutuksia.

#### 7.2.4 Saostuskoe 4 – pH:n vaikutus metallien poistumiseen

Neljännessä saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden metallipitoisuuksiin, kun muutetaan näytteen pH:ta (Taulukko 6). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon on lisätty 300 mg/l nikkeliä, 300 mg/l kuparia ja 300 mg/l kobolttia.

*Taulukko 6 Saostuskokeen 4 näytteiden olosuhteet*

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH
Koeajo 14	40	3,73
Koeajo 15	40	6,11
Koeajo 16	40	6,12

Saostuskokeessa 4 ongelmaksi osoittautui saada lisätyt metallit liukenemaan liuokseen. Näytteen pH:ta laskettiin niin kauan, että liuoksessa ei ollut enää yhtään metallisakkaa. pH:ssa 3,73 saatiin kaikki sakka liuotettua. Koeajo 14:ssa näytteeseen lisättiin TMT15®-kemikaalia tässä pH:ssa 3,73. Näyte muuttui tummaksi eikä siihen muodostunut lainkaan kiintoainetta, joten päätettiin siirtyä seuraavaan koeajoon. Koeajo 15:ssa näytteen pH säädettiin arvoon 6,11 ja lisättiin TMT15®-kemikaalia. Tämän jälkeen näyte suodatettiin ja todettiin, että voidaan tehdä seuraavaksi koeajo, jonka tulokset analysoidaan.

Koeajossa 16 näytteen pH säädettiin arvoon 6,12 (Kuva 33). Tämän jälkeen näytteestä otettiin 0-näyte, joka analysoitiin. Sitten 250 ml näytteeseen lisättiin 8,0 ml TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyä näytettä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen otettiin 0-näyte suodattamalla, joka analysoitiin. Koeajossa näytteen väri muuttui tummaksi TMT15®-kemikaalin annostuksen jälkeen (Kuva 34). Tumman väri johtuu todennäköisesti tummasta sakasta, joka on niin hienojakoista, ettei se laskeudu näyteastian pohjalle. Tämän vuoksi käsittelystä näytteestä otettiin 30 ml näytettä, joka laitettiin sentrifugiin 5 minuutiksi. Sentrifugissa näyte pyöri 3500 rpm (kierrosta minuutissa), jolloin painovoiman vaikutuksesta näytteen painavimpien aineosien olisi tullut pyrkiä mahdollisimman kauas pyörimisakselista eli toisin sanoen sakan laskeutua näyteastian pohjalle.

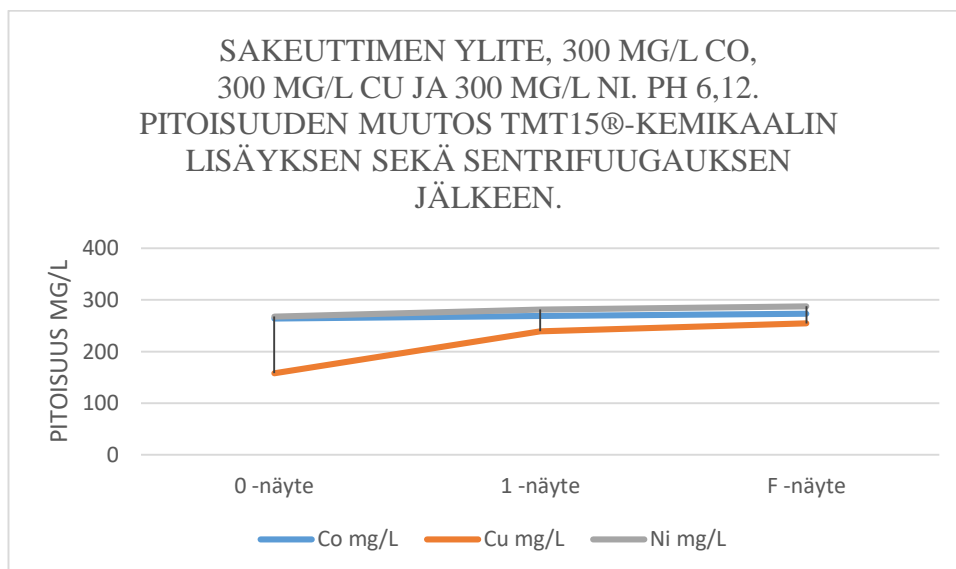
Näyte oli kuitenkin tumman värinen vielä sentrifugauksen jälkeenkin eikä sakkaa ollut laskeutunut näyteastian pohjalle. Näyte analysoitiin nimellä F-näyte.



Kuva 33 Koeajo 16:n näyte ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä.



Kuva 34 Koeajo 16:n näyte TMT15®-kemikaalin lisäyksen jälkeen.



Kuva 35 Metallipitoisuuden muutos, kun näytteeseen lisätään TMT15®-kemikaalia.

Kuvasta 35 voidaan nähdä, että TMT15®-kemikaalin lisäys ei saostanut metalleja lainkaan pH 6,12:sta. Haihtumisen vuoksi metallien pitoisuudet jopa nousivat näytteissä hieman. Sentrifugauksen jälkeen analyysitulokset osoittivat, että metallipitoisuudet olivat vieläkin vähän nousseet aikaisemmasta.

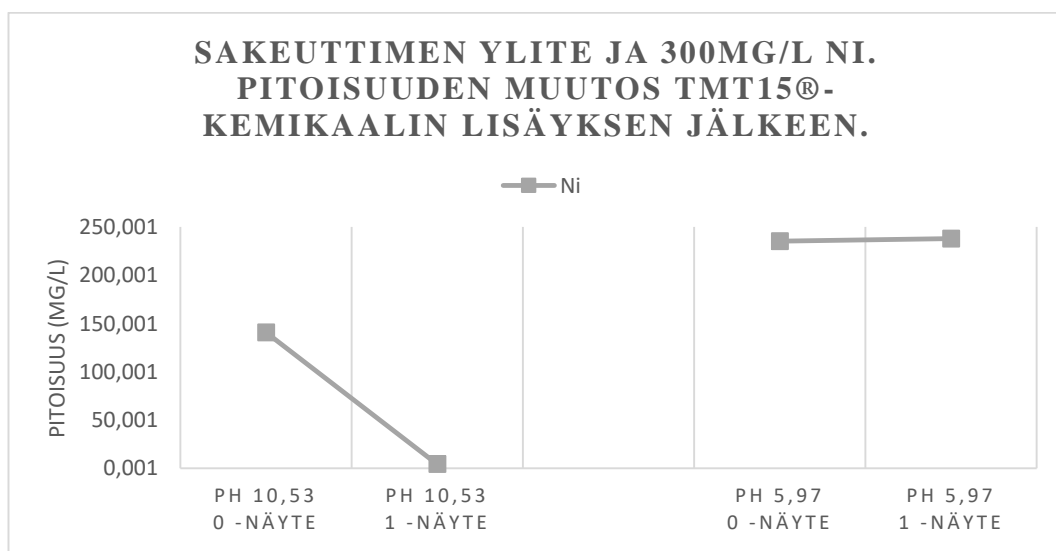
### 7.2.5 Saostuskoe 5 – apuaineen lisäyksen vaikutus metallipitoisuuksiin

Viidennessä saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden metallipitoisuuksiin (Taulukko 7). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon on lisätty joko 300 mg/l nikkeliä, 300 mg/l kuparia tai 300 mg/l kobolttia. Saostuskokeen näytteistä otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 25 ml näytteisiin lisättiin 0,64 ml (koeajo 17) tai 0,4 ml (koeajot 18-20) TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyjä näytteitä sekoitettiin 5 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.

Taulukko 7 Saostuskokeen 5 näytteiden olosuhteet ja näytteisiin lisättyjen metallien määrät

Kokeen nro	Alitteeseen lisätty metalli	Lämpötila °C	pH
Koeajo 17	300mg/l Ni	40	10,53
Koeajo 18	300mg/l Ni	40	5,97
Koeajo 19	300mg/l Co	40	4,12
Koeajo 20	300mg/l Cu	40	2,01

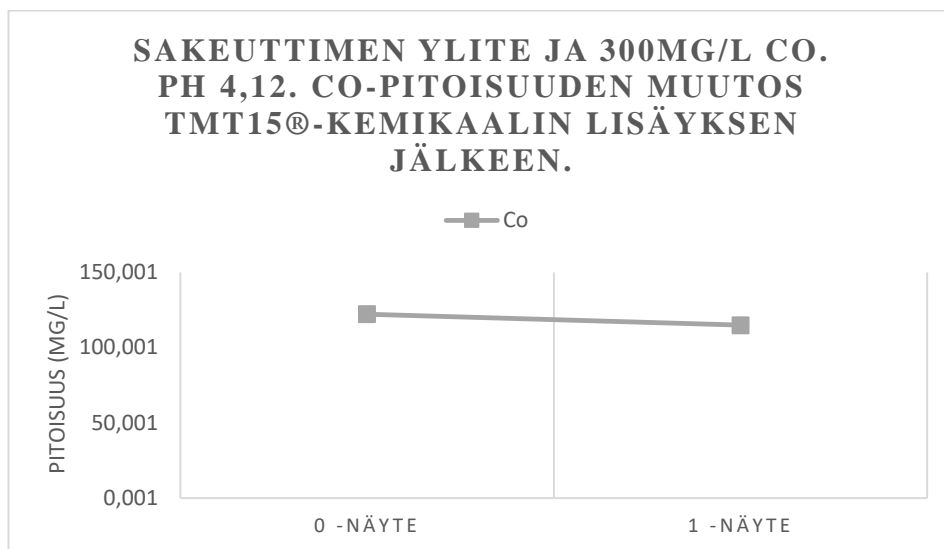
Koeajoissa 17 ja 18 näytteinä käytettiin sakeuttimen ylitettä ja 300mg/l nikkeliä. Koeajo 17 näytteen pH:ta ei säädetty, mutta koeajo 18 näytteen pH säädettiin arvoon 5,97.



Kuva 36 pH:n vaikutus näytteen nikkelipitoisuuteen.

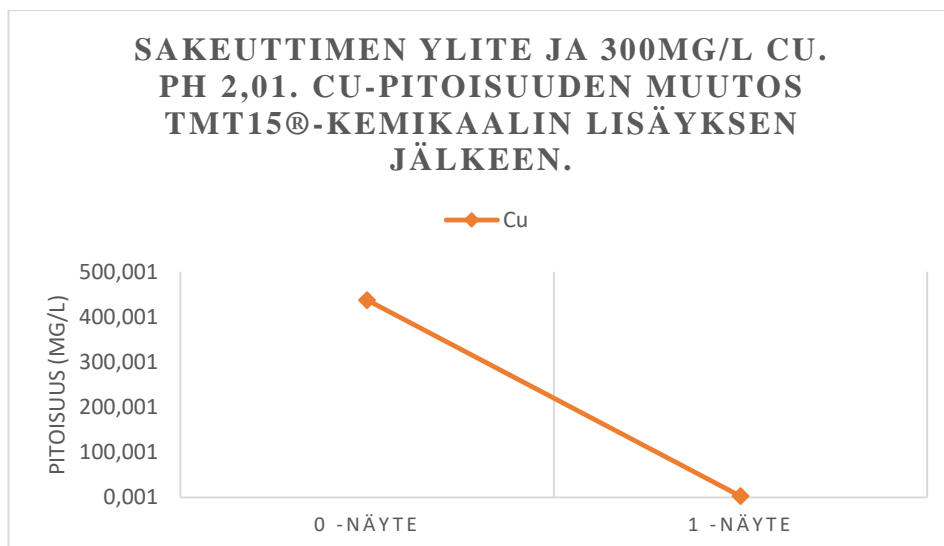


Saostuskokeissa 17 ja 18 haettiin varmistusta siihen, että lämpötilassa 40 °C, nikkeli saostuu paremmin pH 10 alueella kuin matalammalla pH-alueella. Saostuskokeen tulokset tukivat tätä oletusta. Kuvasta 36 voidaan nähdä, että nikkeli saostui pH 10,53:ssa (koeajossa 17) 96,90 prosenttisesti. Koeajossa 18, jossa pH oli 5,97, nikkeli ei saostunut lainkaan.



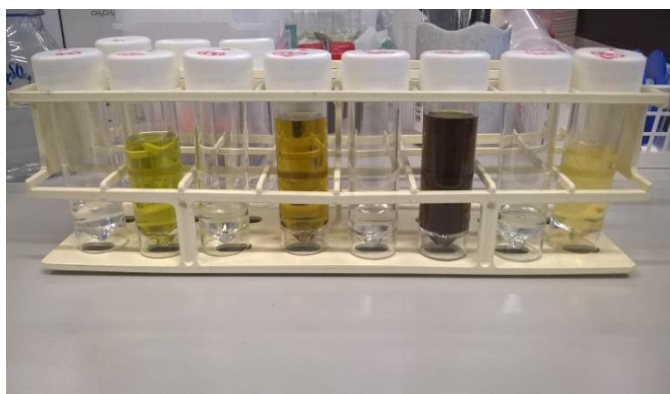
Kuva 37 TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutus näytteen kobolttipitoisuuteen.

Koeajossa 19 näytteenä käytettiin sakeuttimen ylitettä ja 300mg/l kobolttia. Koeajo 19 näytteen pH säädettiin arvoon 4,12. Koeajossa haettiin varmistusta siihen, että TMT15®-kemikaalin lisäys ei vaikuta näytteen kobolttipitoisuuteen. Saostuskoe tuki tätä oletusta. Kuvasta 37 voidaan nähdä, että koeajossa 19 koboltti ei saostunut näytteestä kuin 5,95 prosenttisesti, kun näytteeseen lisättiin TMT15®-kemikaalia.



Kuva 38 TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutus näytteen kuparipitoisuuteen.

Koeajossa 20 näytteenä käytettiin sakeuttimen ylitettä ja 300mg/l kuparia. Koeajo 20 näytteen pH säädettiin arvoon 2,01. Koeajossa haettiin varmistusta siihen, että kupari saostuu matalassa pH:ssa melkein 100 prosenttisesti. Saostuskoe tuki tätä oletusta. Kuvasta 38 nähdään, että kupari saostui jopa 99,36 prosenttisesti. Näytteeseen muodostui ruskeaa sakkaa, joka saatiin suodatettua näytteestä pois.

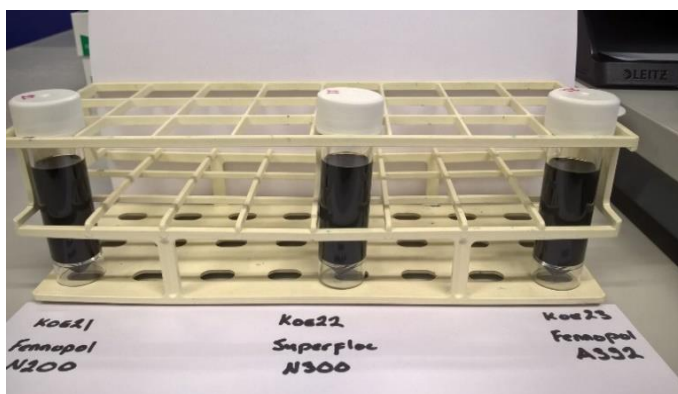


Kuva 39 Koeajojen 17-20 näytteet. Liuosta sisältävät näyteputket ovat seuraavassa järjestyksessä vasemmalta alkaen: koeajo 17, koeajo 18, koeajo 19 ja koeajo 20.

Kuvasta 39 voidaan nähdä, että TMT15®-kemikaalin lisäys värjäsi kaikki näytteet. Kobolttia sisältänyt näyte värjäytyi tummimmaksi. Kaksi vasemmanpuoleista näyteputkea sisälsivät näytteen, jossa oli nikkeliä. Näistä näyte, jolla oli matalampi pH, värjäytyi hieman tummemmaksi. Vaalein väri oli näyteputkessa, jonka näyte sisälsi kuparia.

### 7.2.6 Saostuskoe 6 - flokkulanttitesti

Kuudennessa saostuskokeessa tutkittiin flokkulanttien vaikutusta koeajo 16:sta liuokseen. Saostuskokeen tarkoituksena oli saada tumma väri laskeutettua ja suodatettua näytteestä. Tumman värin oletettiin johtuvan niin hienojakoisesta sakasta, että se ei laskeudu näyteastian pohjalle. Flokkulantin lisäyksen oletettiin keräävän hienojakoisen sakka suuremmiksi hiutaleiksi, jotka laskeutuisivat näyteastian pohjalle. Koeajoissa 21-23 lisättiin 20 ml näytteisiin eri flokkulantteja 2 tippaa. Flokkulantteina käytettiin koeajossa 21 Fennopol N200, koeajossa 22 Superfloc N300 ja koeajossa 23 Fennopol A332. Flokkulanttien pitoisuus oli 1 p-%. Näyteputkia käännettiin viisi kertaa ja jätettiin viikonlopun yli laskeutumaan näytekaappiin. Viikonlopun jälkeen näyteputkia tarkasteltaessa huomattiin, ettei näytteiden väri ollut vaalentunut yhtään (Kuva 40). Näytteiden tumma väri ei siis ollutkaan joko seurausta hienojakoisesta tummasta sakasta tai flokkulantit eivät olleet onnistuneet keräämään tätä hienojakoista ainesta suuremmiksi näyteastian pohjalle laskeutuviksi flokeiksi.



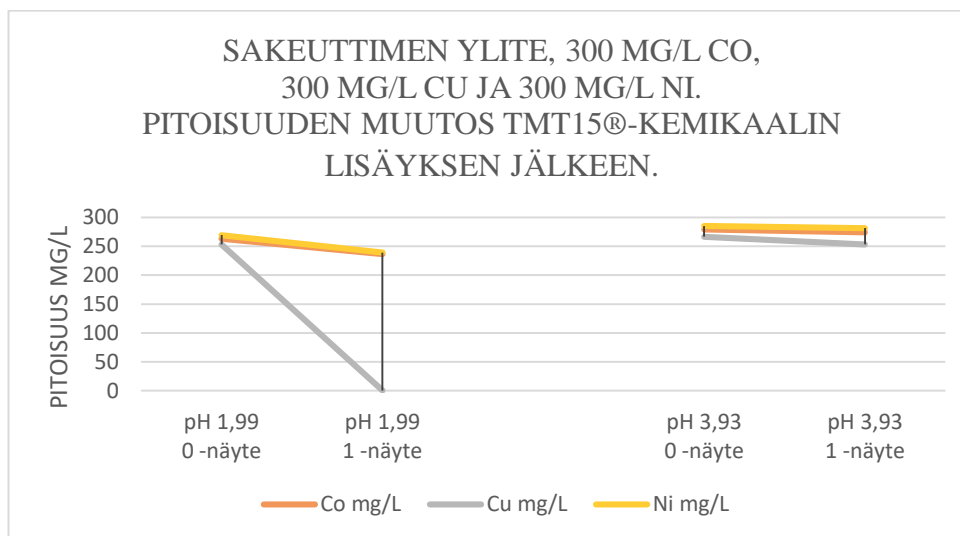
Kuva 40 Koeajojen 21-23 flokkulanteilla käsiteltyt ja viikonlopun yli laskeutetut näytteet.

### 7.2.7 Saostuskoe 7 – apuaineen lisäyksen vaikutus matalassa pH:ssa.

Seitsemännessä saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden metallipitoisuuksiin matalassa pH:ssa (Taulukko 8). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon on lisätty 300 mg/l nikkeliä, 300 mg/l kuparia ja 300 mg/l kobolttia. Saostuskokeen näytteistä otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 250 ml näytteisiin lisättiin 8,0 ml TMT15®-kemikaalia. Käsiteltyjä näytteitä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.

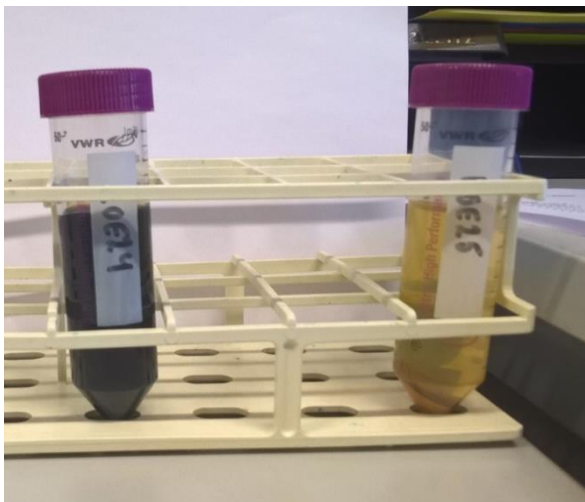
Taulukko 8 Saostuskokeen 7 näytteiden olosuhteet

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH
Koeajo 24	40	3,93
Koeajo 25	40	1,99



Kuva 41 pH:n vaikutus näytteiden metallipitoisuuksiin.

Kuvasta 41 voidaan nähdä, että kupari saostuu parhaiten todella matalassa pH:ssa käytettäessä TMT15®-kemikaalia. Nikkelin ja koboltin kohdalla TMT15®-kemikaalin lisäyksellä oli vain vähäinen vaikutus (11,7 % ja 10,0 %). Kun pH nostettiin arvoon 3,93, ei mikään kolmesta näytteeseen lisätystä metallista saostunut enää merkittävästi.



*Kuva 42 Koeajojen 24 ja 25 näytteet.*

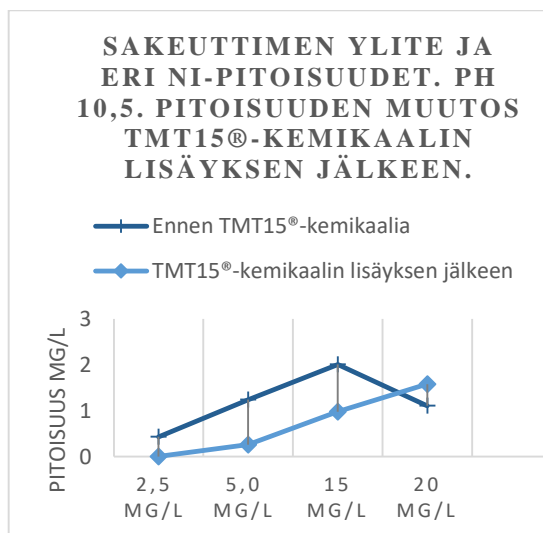
Koeajojen 24 ja 25 näytteet olivat hyvin eriväriset TMT15®-kemikaalin lisäyksen jälkeen (Kuva 42). Näyte 24 (pH 3,93), jossa metallit eivät saostuneet, oli väriltään huomattavasti tummempi. Näyte 25 (pH 1,99), jossa kupari saostui 99 prosenttisesti, oli huomattavasti vaaleampi.

### 7.2.8 Saostuskoe 8 – alkuperäisen pitoisuuden vaikutus

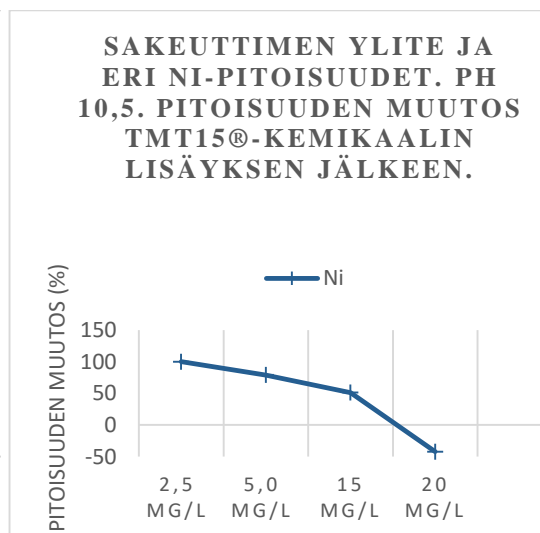
Kahdeksannessa saostuskokeessa tutkittiin TMT15®-kemikaalin lisäyksen vaikutusta näytteiden metallipitoisuuksiin, kun näytteen nikkelin alkuperäistä pitoisuutta muutetaan (Taulukko 9). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon lisättiin nikkeliä niin paljon, että saavutettiin haluttu nikkelpitoisuus. Saostuskokeen näytteiden pH säädettiin arvoon 10,5 ja otettiin 0-näytteet ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, jotka analysoitiin. Tämän jälkeen 250 ml näytteisiin lisättiin 8,0 ml TMT15®-kemikaalia. Käsitellyjä näytteitä sekoitettiin 30 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja analysoitiin.

Taulukko 9 Saostuskokeen 8 näytteiden olosuhteet ja näytteiden alkuperäiset nikkelpitoisuudet

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH	Ni alkuperäinen pitoisuus mg/l
Koeajo 26	40	10,5	2,5
Koeajo 27	40	10,5	5
Koeajo 28	40	10,5	10
Koeajo 29	40	10,5	15
Koeajo 30	40	10,5	20



Kuva 43 Alkupitoisuuden vaikutus näytteen nikkelpitoisuuteen.



Kuva 44 Alkupitoisuuden vaikutus ni-pitoisuuden muutokseen.

Kuvaajien (Kuvat 43 ja 44) muotoon vaikuttaa, että nikkeli saostui näytteistä jo pH:ta säädettäessä. Kuvaajista voidaan kuitenkin nähdä, että paras saostumistulos saatiin TMT15®-kemikaalia lisättäessä, kun näytteessä oli aluksi pienin nikkelpitoisuus. Koeajossa 30, jossa oli alun perin 20 mg/l nikkeliä, osa pH:n säädössä saostuneesta nikkelistä liukeni takaisin liuokseen.

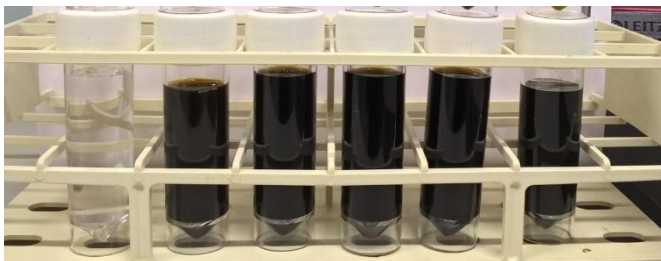
### 7.2.9 Saostuskoe 9 – pH:n vaikutus metallien poistumiseen

Yhdeksännessä saostuskokeessa tutkittiin näytteen pH:n muutoksen vaikutusta metallipitoisuuksiin, kun näytteeseen on lisätty TMT15®-kemikaalia (Taulukko 10). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon oli lisätty 300 mg/l kobolttia, 300 mg/l nikkeliä ja 300 mg/l kuparia. Saostuskokeen aluksi näytteen pH säädettiin arvoon 2 ja otettiin 0/1- näyte ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä. Tämän jälkeen 500 ml näytteeseen lisättiin 17 ml TMT15®-kemikaalia ja otettiin 1/1 -näyte. Seuraavissa koeajoissa näytteen pH:ta nostettiin asteittain lipeän (NaOH) avulla. Eri pH-alueilla näytettä sekoitettiin 30 min ja otettiin näyte.

*Taulukko 10 Saostuskokeen 9 näytteiden olosuhteet ja näytenumerot*

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH	Näyte nro
Koeajo 31	40	2	0/1
Koeajo 32	40	2	1/1
Koeajo 33	40	7,98	2/1
Koeajo 34	40	10,02	3/1
Koeajo 35	40	10,96	4/1
Koeajo 36	40	12	5/1

Tässä saostuskokeessa otettuja näytteitä ei analysoitu vaan siirryttiin suoraan seuraavaan saostuskokeeseen. Näytteitä ei voitu analysoida, koska valmisteltaessa niitä ICP-OES-laitteella tehtävään mittaukseen, syntyi näytteisiin sakkaa, joka olisi tukkinut mittalaitteen (Kuva 45).



*Kuva 45 Koeajojen 31-36 näytteet. Näyteputket ovat seuraavassa järjestyksessä vasemmalta alkaen: koeajo 31, koeajo 32, koeajo 33, koeajo 34, koeajo 35 ja koeajo 36.*

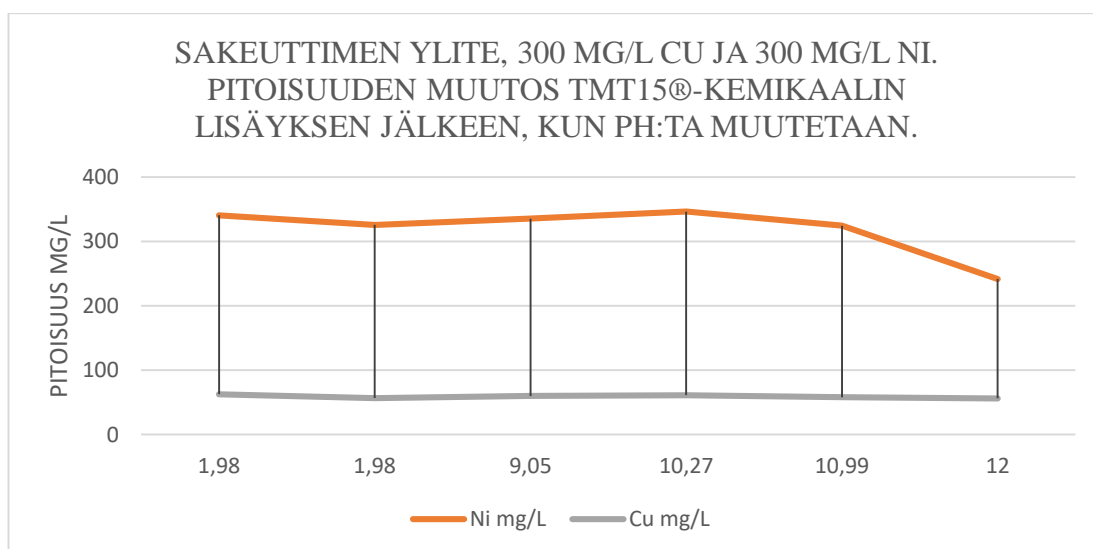


### 7.2.10 Saostuskoe 10 - pH:n vaikutus metallien poistumiseen

Kymmenennessä saostuskokeessa tutkittiin näytteiden pH:n muutoksen vaikutusta metallipitoisuuksiin, kun näytteisiin on lisätty TMT15®-kemikaalia (Taulukko 11). Kokeissa näytteenä käytettiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyn sakeuttimen ylitettä, johon oli lisätty 300 mg/l nikkeliä ja 300 mg/l kuparia. Koe oli samanlainen kuin saostuskoe 9, mutta näytteissä ei ollut kobolttia. Saostuskokeen aluksi näytteen pH säädettiin arvoon 1,98 ja otettiin 0/2- näyte ennen TMT15®-kemikaalin lisäystä, joka analysoitiin. Tämän jälkeen 500 ml näytteeseen lisättiin 17 ml TMT15®-kemikaalia ja otettiin 1/2 -näyte. Seuraavissa koeajoissa näytteen pH:ta nostettiin asteittain. Eri pH-alueilla näytettä sekoitettiin 30 min ja otettiin näyte, joka analysoitiin.

Taulukko 11 Saostuskokeen 10 näytteiden olosuhteet ja näytenumerot

Kokeen nro	Lämpötila °C	pH	Näyte nro
Koeajo 37	40	1,98	0/2
Koeajo 38	40	1,98	1/2
Koeajo 39	40	9,05	2/2
Koeajo 40	40	10,27	3/2
Koeajo 41	40	10,99	4/2
Koeajo 42	40	12	5/2



Kuva 46 pH:n vaikutus metallipitoisuuksiin.

Kuvasta 46 nähdään, että kupari saostuu näytteestä 80 -prosenttisesti kokeen alussa alhaisessa pH:ssa, jo ennen kuin näytteeseen lisätään TMT15®-kemikaalia. pH:n nostolla ei ole huomattavaa vaikutusta näytteen kuparipitoisuuteen, vaan kuparipitoisuus oli kaikissa saostuskokeissa noin 60 mg/l. Nikkelin alkupitoisuuteen taas ei alhainen pH vaikuta, vaan nikkeli alkaa saostua vasta korkeammilla pH-alueilla. TMT15®-kemikaalin lisäys saostaa näytteestä hieman nikkeliä kokeen alussa, mutta muutos on vain 4,4 %. Kuvassa 47 ovat saostuskoe 10:n käsitellyt näytteet. Näytteet ovat värjäytyneet TMT15®-kemikaalin lisäyksen vuoksi. Näytteen tummuus on verrannollinen näytteen sisältämän nikkelipitoisuuden kanssa.



Kuva 47 Koeajojen 37-42 näytteet. Näyteputket ovat seuraavassa järjestyksessä vasemmalta alkaen: koeajo 37, koeajo 38, koeajo 39, koeajo 40, koeajo 41 ja koeajo 42.

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Saostuskokeiden avulla saatiin selville, että TMT15®-kemikaalin vaikutus saostumiseen on riippuvainen saostettavista metalleista, niiden pitoisuudesta sekä näytteen lämpötilasta ja pH:sta. Liitteessä 2 on esitettyä yhteenveto saostuskokeiden tuloksista nikkelin, kuparin ja koboltin osalta. Saostuskokeiden mukaan TMT15®-kemikaali saosti kuparia hyvin. Kupari saostui apuaineen kanssa parhaiten matalammalla pH-alueella, jolla kuparin poistumisprosentiksi saatiin parhaimmillaan 99,4 %. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyn normaali pH on 10,5 ja lämpötila 40 °C. Näissä olosuhteissa apuaineen käyttö poisti parhaimmillaan 70,8 % kuparista.

Nikkelin saostumisessa suurimmat vaikutukset olivat jo pelkällä pH:n ja lämpötilan nostolla. TMT15®-kemikaalin lisäys apuaineena antoi parhaimmat tulokset pH-alueella 10, kun käytettiin riittävän suurta annosta apuainetta. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyn normaali olosuhteissa apuaineen käyttö poisti 96,9-100 % nikkelistä.

Koboltin saostamisessa ei TMT15®-kemikaalin lisäyksellä ollut merkittävää vaikutusta. Apuaineen vaikutus koboltin poistumisprosenttiin oli parhaimmillaankin vain 6 %. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n vesienkäsittelyn normaali olosuhteissa koboltti saostui melkein kokonaan jo pH:ta nostettaessa.

Saostuskokeissa yllätyksenä tuli liuoksen värjäytyminen. Kaikki TMT15®-kemikaalilla käsitellyt näytteet vaihtoivat väriä normaalista läpinäkyvästä ruskeaan ja jotkut jopa melkein mustaan. Tumma väri johtui todennäköisesti todella hienojakoisesta sakasta, jota yritettiin saada laskeutettua flokkulantti-aineita lisäämällä sekä sentrifugilaitteen avulla. Näytteiden väri ei kuitenkaan vaalentunut yrityksistä huolimatta eikä näkyvää sakkaa syntynyt. Näytteiden värin vahvuus oli suoraan verrannollinen näytteissä käsittelyn jälkeen, jäljellä oleviin metallipitoisuuksiin. Tummin väri oli näytteissä, joissa oli paljon saostumatonta koboltia jäljellä, mutta myös muut metallit värjäisivät näytteet. Jopa ne näytteet, joissa metallit olivat saostuneet melkein kokonaan, olivat värjäytyneitä. Näytteiden värjäytyminen estää TMT15®-kemikaalin käytön Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n jätevesien metallien saostuksen apuaineena, koska yritys

ei eettisistä syistä ole halukas ajamaan jokeen näin värjäätynyttä jätevettä, vaikka siinä metallipitoisuudet olisivatkin hieman matalammat.

Saostuskokeiden perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että saostuminen onnistuu parhaiten eikä värjää liuosta, kun liuoksen metallipitoisuudet ovat pienet. TMT15®-kemikaali olisi siis käytettävissä vedelle, joka on jo käsitelty Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n kemikaalitehtaan vesienkäsittelyssä. Tällöin metallipitoisuudet olisivat liuoksessa niin alhaiset, että TMT15®-kemikaalin lisäys apuaineeksi tehostaisi metallien poistumista jätevedestä eikä aiheuttaisi jäteveden ei-toivottua värjäytymistä tummaksi. TMT15®-kemikaalin ei kuitenkaan katsota olevan yritykselle tarpeellinen, koska sen avulla ei saatu merkittävästi saostettua kobolttia.

Työn tuloksia ei voida suoraan yleistää muihin kohteisiin, koska jokaisessa kohteessa on erilaiset olosuhteet ja koostumukset käsiteltävissä liuoksissa. Työstä voidaan kuitenkin saada tietoa työssä käsiteltyjen raskasmetallien poiston tehokkuudesta tietyissä olosuhteissa. Tutkimus osoitti, että TMT15®-kemikaalin käyttöä apuaineena yrityksen jätevesienkäsittelyprosessissa ei ole kannattavaa enää tutkia lisää. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:ssä jatketaan yrityksen toimintasuunnitelman mukaisia erilaisia hankkeita ja kehitysprojekteja, joilla ympäristötoimia viedään eteenpäin ja vähennetään entisestään ympäristön kuormitusta. Yrityksen tutkimus- ja kehitysosastolla tutkitaan ja testataan jatkuvasti uusia mahdollisuuksia parantaa vesienkäsittelyn toimintaa ja sen kustannustehokkuutta.

## LÄHTEET

- Aluehallintavirasto Etelä-Suomi. (2014). *Päätös Nro 240/2014/1 Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n ympäristöluvan tarkistus*. Etelä-Suomen aluehallintavirasto, ympäristölupavastuualue. Haettu 19. 4 2016 osoitteesta [https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/AvaaLiite.aspx?Liite\\_ID=1441593](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/AvaaLiite.aspx?Liite_ID=1441593)
- Andreottola G1, C. M. (2007). Heavy metal removal from winery wastewater in the case of restrictive discharge regulation. *Water Sci Technology*, 56(2):111-20. Haettu 1. 9 2016 osoitteesta <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17849985>
- Barakat, M. (19. 7 2010). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011(4), 361-377. Noudettu osoitteesta [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334)
- Chen, G. (15. 6 2004). Electrochemicals technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification technology*, 2004(38), 11-41.
- Etelä-Suomen aluehallintovirasto, ympäristölupavastuualue. (2014). *Boliden Harjavalta Oy:n Harjavallan kupari- ja nikkelisulaton, rikkihappotehtaiden sekä tavanomaisen ja vaarallisen jätteen kaatopaikkojen ympäristölupapäätösten lupamääräysten tarkistamista koskeva hakemus*. Hämeenlinna: Aluehallintavirasto. Etelä-Suomi. Haettu 3. 7 2014 osoitteesta [www.tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/AvaaLiite.aspx?Liite\\_ID=1441585](http://www.tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/AvaaLiite.aspx?Liite_ID=1441585)
- Euroopan komissio. Viestinnän pääosasto. (2014). *Valokeilassa Euroopan unionin politiikka: Ympäristö*. Luxemburg: Euroopan komissio. Haettu 2. 6 2016 osoitteesta [www.europa.eu](http://www.europa.eu)
- Euroopan parlamentti ja Euroopan unionin neuvosto. (24. 11 2010). *EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2010/75/EU teollisuuden päästöistä*. Haettu 6. 2 2016 osoitteesta [www.eur-lex.europa.eu](http://www.eur-lex.europa.eu)
- EVONIK Industries. (2016). *Environmentally friendly separation of heavy metals from waste waters with TMT 15*. Noudettu osoitteesta [www.tmt15.com](http://www.tmt15.com)
- Harjavallan suurteollisuuspuisto. (2010). *Historian vuosikymmenet*. Harjavalta: Harjavallan suurteollisuuspuisto. Haettu 14. 5 2016
- Heikkilä, H.-L. (2013). *Boliden Harjavallan vastaus vesiensuojelun uusiin haasteisiin*. Harjavalta: New Boliden. Haettu 14. 5 2016 osoitteesta

<http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BB91B95D8-4C7F-46B3-99D7-0113AFA3EF47%7D/92638>

Hämäläinen, J. (2015). *Norilsk Nickel Harjavalta Oy - Tarkkailusuunnitelma*. Harjavalta: Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Haettu 22. 7 2016

Jyväskylän yliopisto. (2014). *Jyväskylän yliopiston Koppa. Menetelmäpolku*. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta [www.koppa.jyu.fi](http://www.koppa.jyu.fi)

Kaivosteollisuus ry. (2006). *Metallit yhteiskunnassa ja ympäristössä*. Kaivosteollisuus ry. Haettu 23. 7 2016 osoitteesta [http://www.prokaivos.fi/wp-content/uploads/2013/02/16282\\_EsiteMITF1\\_Metallityhtym.pdf](http://www.prokaivos.fi/wp-content/uploads/2013/02/16282_EsiteMITF1_Metallityhtym.pdf)

Kajaanin ammattikorkeakoulu. (2016). *Laadullisen aineiston analyysi ja tulkinta*. Haettu 16. 8 2016 osoitteesta <http://www.kamk.fi/opari/Opinnaytetyopakki/Teoreettinen-materiaali/Tukimateriaali/Laadullisen-analyysi-ja-tulkinta>

Kamran, S.;Ali, \*.;Hameed, S.;Afzal, S.;Fatima, S.;Shakoor, M. B.;. . . Tauqeer, H. M. (2013). Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms. *Greener Journal of Environmental Management and Public Safety*, 172-179. Haettu 20. 7 2016 osoitteesta <http://www.gjournals.org/GJEMPS/GJEMPS%20PDF/2013/August/060413652%20Kamran%20et%20al.pdf>

Kanerva, T. A.-M. (2016). Tutkimus- ja kehittämismenetelmien etiikka. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta [https://moodle2.samk.fi/pluginfile.php/240677/mod\\_resource/content/1/Tutkimus-%20ja%20kehitt%C3%A4mismenetelmien%20etiikka%20.pdf](https://moodle2.samk.fi/pluginfile.php/240677/mod_resource/content/1/Tutkimus-%20ja%20kehitt%C3%A4mismenetelmien%20etiikka%20.pdf)

Kokemäenjoen käyttötieto. (5. 2016 2009). *Historia - Kokemäenjoen käyttötieto*. Haettu 14 osoitteesta [www.kokemäenjoki.net/historia/](http://www.kokemäenjoki.net/historia/)

Kumat, S. (2015). *Analytical Instruments*. Haettu 12. 6 2016 osoitteesta <http://analyticalprofessional.blogspot.fi/p/oil.html>

KVVY ry. (2016). *Norilsk Nickel Harjavalta Oy. 5.-6.7.2014 tapahtuneen nikkeli päästön vaikutusten selvittäminen. Loppuraportti 2015*. Tampere: KVVY ry. Haettu 14. 5 2016 osoitteesta [http://www.ely-keskus.fi/documents/10191/4932689/Loppuraportti\\_Nikkelip%C3%A4%C3%A4st%C3%B6n+vaikutusten+selvitt%C3%A4minen\\_Norilsk+Nickel\\_09042015.pdf/8ebba9c7-25fd-4c50-9cc8-2e73474239e6](http://www.ely-keskus.fi/documents/10191/4932689/Loppuraportti_Nikkelip%C3%A4%C3%A4st%C3%B6n+vaikutusten+selvitt%C3%A4minen_Norilsk+Nickel_09042015.pdf/8ebba9c7-25fd-4c50-9cc8-2e73474239e6)

- Lindholm, J. (2015). *Tärkkelysjohdannaiset ja niiden käyttö vesien puhdistuksessa*. Oulu: Oulun yliopisto. Haettu 3. 6 2016 osoitteesta <http://spotidoc.com/doc/3729850/t%C3%A4rkkelysjohdannaiset-ja-niiden-k%C3%A4ytt%C3%B6-vesien-puhdistuksessa>
- Mäkelä, T. (2016). *Vastuullisuus liiketoiminnan ytimessä*. Elinkeinoelämän keskusliitto. Haettu 20. 10 2016 osoitteesta <https://ek.fi/mita-teemme/energia-liikenne-ja-ymparisto/vastuullisuus/>
- N. Meunier, J. B. (2002). *Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal Urban Community*. IWA Publishing. Haettu 1. 9 2016 osoitteesta [www.iwaponline.com/content/46/10/33.abstract](http://www.iwaponline.com/content/46/10/33.abstract)
- Norilsk Nickel Harjavalta. (2016). Norilsk Nickel Harjavallan sidosryhmälehti. *Nide*, 2016(1).
- Norilsk Nickel Harjavalta Oy. (2013). *Kotisivu*. Haettu 6. 2 2016 osoitteesta [www.nornik.fi](http://www.nornik.fi)
- Norilsk Nickel Harjavalta Oy. (2016). *Kuuleminen asiassa VARELY/1622/2014*. Turku: Varsinais-Suomen ELY-keskus. Haettu 14. 5 2016 osoitteesta [https://www.ely-keskus.fi/documents/10191/15051919/LIITE2\\_NNH\\_korjausehdotus.pdf/c98025e0-3ffb-4242-99ac-1b9a5eff9f4f](https://www.ely-keskus.fi/documents/10191/15051919/LIITE2_NNH_korjausehdotus.pdf/c98025e0-3ffb-4242-99ac-1b9a5eff9f4f)
- Norilsk Nickel Harjavalta Oy. (2016). *NNH turvallisuus- ja ympäristönäkökohtia*. Harjavalta: Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Haettu 24. 7 2016
- Nuutila, S. (2014). *Chemec eliminoo raskasmetallit jätevesistä*. Tekes. Haettu 19. 8 2016 osoitteesta <http://www.tekes.fi/tekes/tulokset-ja-vaikutukset/caset/2014/chemec-eliminoi-raskasmetallit-jatevesista/>
- Näykki, T. (2. 10 2014). *Talousveden kemiallisten määrittämenetelmien oikeellisuus, täsmällisyys, toteamisraja – vaatimukset ja vinkkejä laskemiseen*. Haettu 21. 7 2016 osoitteesta [https://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/tapahtumat/labralaba2014/talousveden\\_kemiallisten\\_maaritysmenetelmien\\_oikeellisuus\\_\\_tasmallisyys\\_\\_toeamisraja\\_\\_vaatimukset\\_ja\\_vinkkejä\\_laskemiseen\\_\\_naykki.pdf](https://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/tapahtumat/labralaba2014/talousveden_kemiallisten_maaritysmenetelmien_oikeellisuus__tasmallisyys__toeamisraja__vaatimukset_ja_vinkkejä_laskemiseen__naykki.pdf)
- Raunio, A. (1992). *Ympäristötietoa Kokemäenjoesta. Satakunnan Luonnonsuojelupiirin Kokemäenjoki-projektin raportti*. Pori: Satakuntaliitto. Haettu 14. 5 2016

- Rosso, V. W.;Lust, D. A.;Bernot, P. J.;Grosso, J. A.;Modi, S. P.;Rusowicz, A.; . . . Anderson, N. G. (1997). *Removal of Palladium from Organic Reaction Mixtures by Trimercaptotriazine*. New Jersey: American Chemical Society. Haettu 1. 9 2016 osoitteesta <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/op970107f>
- Suomen Standardoimisliitto SFS ry. (2016). *SFS Online*. Haettu 11. 6 2016 osoitteesta [www.sfs.fi](http://www.sfs.fi)
- The McIlvaine Company. (16. 6 2011). *Microsoft Power Point-TMT-McIlvaine Hot Topic Hour - 2011-06-16.ppt*. Haettu 18. 8 2016 osoitteesta [http://www.mcilvainecompany.com/Decision\\_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/Rudiger%20Peldszus,%20Evonik%206-16-11.pdf](http://www.mcilvainecompany.com/Decision_Tree/subscriber/Tree/DescriptionTextLinks/Rudiger%20Peldszus,%20Evonik%206-16-11.pdf)
- Tomukorpi, P. (2015). *Toimintakäsikirja*. Harjavalta: Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Asiakirja saatavissa yrityksen Intranetissa, pääsy vain henkilöstön tunnuksilla. Haettu 22. 7 2016
- Waldenström, L. (2014). *ARSENIC REMOVAL FROM FLUE GAS CONDENSATE WITH FERRIHYDRITE PRECIPITATION*. Department of Land and Water Resources Engineering Royal Institute of Technology (KTH). Haettu 1. 9 2016 osoitteesta <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:8444489/FULLTEXT01.pdf>
- Vilpas, P. (2013). *Kvantitatiivinen tutkimus*. Metropolia. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta [www.users.metropolia.fi/~pervil/kvantsu/Moniste.pdf](http://www.users.metropolia.fi/~pervil/kvantsu/Moniste.pdf)
- WMRC. (2005). *Copper Reduction in QMA's Wastewater*. Haettu 18. 8 2016 osoitteesta [http://www.wmrc.uiuc.edu/info/library\\_docs/TN/tn05-082.pdf](http://www.wmrc.uiuc.edu/info/library_docs/TN/tn05-082.pdf)
- Vuoden 1992 Itämeren alueen merellisen ympäristön suojelua koskeva yleissopimus*. (2000). Haettu 2. 2 2016 osoitteesta [www.finlex.fi](http://www.finlex.fi)





## TMT 15® - Determination of the content, density and pH-value

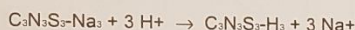
### Analytical procedure / Info 3 E

The analysis should be performed on a clear and, if necessary, filtered sample.

#### 1. Determination of content

The trimercaptotriazine tri-sodium-salt (TMT-Na<sub>3</sub>) is determined by potentiometric titration with 0.5 Mole/l sulphuric acid. 5 ml TMT 15® are added to a 150 ml beaker using a pipette, diluted with about 100 ml deionised water and titrated with 0.5 mole/l sulphuric acid.

The trend of the pH is measured during the titration using a pH electrode (e. g. Schott, H 61) and plotted by a chart recorder. A titration curve results with three points of inflexion, which correspond to the three necessary acid equivalents to transfer the TMT-Na<sub>3</sub> into the so called H-form (Diagram on page 3)



For the calculation of the content, only the first point of inflexion (at pH 10.1) and third point of inflexion (at pH 4.0) are used, since these enable the best calculation.

#### Calculation

$$\frac{(V_3 - V_1) \times 243,22 \times 0,01}{D} = \% \text{ TMT-Na}_3$$

V<sub>3</sub> = ml 0.5 mole/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 3rd point of inflexion (pH 4.0)

V<sub>1</sub> = ml 0.5 mole/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 1st point of inflexion (pH 10.1)

D = Density (approx. 1.12 g/ml for TMT 15®)

243.22 = molecular weight of TMT-Na<sub>3</sub> (g/mole)

0.01 = calculation factor for %

#### Example for calculation

$$\frac{(10,3 - 3,35) \times 243,22 \times 0,01}{1,12} = 15,1 \% \text{ TMT-Na}_3$$

#### 2. Determination of density

The density of TMT 15® is measured in a 250 ml graduated cylinder using an aerometer. It is approx. 1.12 g/ml.

**Sales & Marketing:**  
Evonik Performance Materials GmbH  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau  
Germany  
Phone: +49 6181 59-4107 Fax: +49 6181 59-4266  
E-mail: [tmt@evonik.com](mailto:tmt@evonik.com)  
<http://www.tmt15.com>

**Applied Technology:**  
Evonik Performance Materials GmbH  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau  
Germany  
Phone: +49 6181 59-2854 Fax: +49 6181 59-4266  
E-mail: [tmt@evonik.com](mailto:tmt@evonik.com)  
<http://www.tmt15.com>

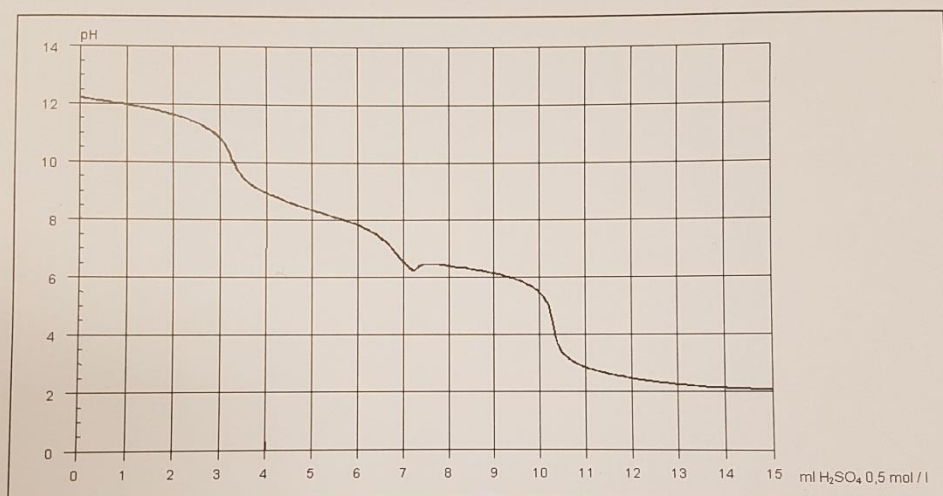
**Product Information**  
17/11/2010  
ID 4476  
Page 1/2



### 3. pH-value

The pH of TMT 15<sup>®</sup> is measured using a pH-meter with a combined electrode system. The electrode is calibrated with buffer solutions (e.g. pH 7 and pH 10). The pH-value of TMT 15<sup>®</sup> is approx. 12.3.

Diagram: Potentiometric Titration of TMT 15<sup>®</sup> with Sulfuric Acid



This information and all further technical advice are based on our present knowledge and experience. However, it implies no liability or other legal responsibility on our part, including with regard to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In particular, no warranty, whether express or implied, or guarantee of product properties in the legal sense is intended or implied. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments. The customer is not released from the obligation to conduct careful inspection and testing of incoming goods. Performance of the product described herein should be verified by testing, which should be carried out only by qualified experts in the sole responsibility of a customer. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor does it imply that similar products could not be used.

## LIITE 2

SAOSTUSKOE	pH	LÄMPÖTILA	NÄYTE	Co	Cu	Ni
		°C		poistunut %	poistunut %	poistunut %
Saostuskoe 1 – alkutesti						
Koeajo 1	10	40	Ylite	-	70,83	76,22
Koeajo 2	8	40	Ylite	-	0	60
Koeajo 3	12	40	Ylite	-	0	0
Koeajo 4	10	huoneen- lämpö	Ylite	-	0	100
Koeajo 5	10	60	Ylite	-	0	0
Saostuskoe 2 - pH:n vaikutus kuparin poistumiseen						
Koeajo 6	4	40	Cu	-	99,46	-
Koeajo 7	6	40	Cu	-	98,61	-
Koeajo 8	8	40	Cu	-	97,22	-
Koeajo 9	10,3 3	40	Cu	-	94,69	-
Saostuskoe 3 - pH:n vaikutus kobolttin poistumiseen						
Koeajo 10	4	40	Co	1,27	-	-
Koeajo 11	6	40	Co	0,14	-	-
Koeajo 12	8	40	Co	-0,61	-	-
Koeajo 13	10,2 2	40	Co	-	-	-
Saostuskoe 4 - pH:n vaikutus metallien poistumi- seen						
Koeajo 14	3,73	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 15	6,11	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 16	6,12	40	Ni Co Cu	-3,51	-60,85	-7,38
Saostuskoe 5 - apuaineen lisäyksen vaikutus metalli- pitoisuuksiin						
Koeajo 17	10,5 3	40	Ni	-	-	96,9
Koeajo 18	5,97	40	Ni	-	-	-1,10
Koeajo 19	4,12	40	Co	5,96	-	-
Koeajo 20	2,01	40	Cu	-	99,36	-

Saostuskoe 6 - flokkulanttitesti						
Koeajo 21			Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 22			Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 23			Ni Co Cu	-	-	-
Saostuskoe 7 - apuaineen lisäyksen vaikutus matalassa pH:ssa						
Koeajo 24	3,93	40	Ni Co Cu	1,51	4,04	1,02
Koeajo 25	1,99	40	Ni Co Cu	10,05	99,01	11,74
Saostuskoe 8 – alkuperäisen pitoisuuden vaikutus						
Koeajo 26	10,5	40	Ni	-	-	100
Koeajo 27	10,5	40	Ni	-	-	79,03
Koeajo 28	10,5	40	Ni	-	-	-
Koeajo 29	10,5	40	Ni	-	-	51,24
Koeajo 30	10,5	40	Ni	-	-	-42,34
Saostuskoe 9 - pH:n vaikutus metallien poistumiseen						
Koeajo 31	2	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 32	2	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 33	7,98	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 34	10,0 2	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 35	10,9 6	40	Ni Co Cu	-	-	-
Koeajo 36	12	40	Ni Co Cu	-	-	-
Saostuskoe 10 - pH:n vaikutus metallien poistumiseen						
					Pitoisuus mg/l	Pitoisuus mg/l
Koeajo 37	1,98	40	Ni Cu	-	62,74	340,55
Koeajo 38	1,98	40	Ni Cu	-	56,71	325,75
Koeajo 39	9,05	40	Ni Cu	-	59,91	335,42
Koeajo 40	10,2 7	40	Ni Cu	-	61,3	346,23
Koeajo 41	10,9 9	40	Ni Cu	-	58,1	324,3
Koeajo 42	12	40	Ni Cu	-	56,33	241,58